

---

# Propriétés physiques des nanoparticules de silicium pour le photovoltaïque

## Points clefs de ce chapitre :

- *Impact de la réduction de la taille des domaines sur les propriétés du silicium,*
- *Rôle de la physico-chimie de surface sur les limites aux bords,*
- *Définitions de modèles permettant de prédire les propriétés en fonction de la taille et des conditions aux bords,*
- *Utilisation des propriétés particulières des nanoparticules de silicium dans les dispositifs microélectroniques pour amélioration des performances et/ou réduction des coûts.*

L'apparition des nanomatériaux a provoqué une révolution technologique dans la science des matériaux. Le passage de matériaux semi-infinis à des nano-objets a ouvert la voie à un vaste champ d'innovation où les propriétés des matériaux peuvent être taillées sur mesure. Dans la microélectronique classique, un compromis constant doit être trouvé entre l'absorption ou l'émission de photons, la conduction des porteurs de charge et la création ou annihilation des phonons. Généralement, l'existence, la création ou la disparition de l'une de ces particules nécessite l'intervention d'au moins une autre afin de respecter les principes de conservation. L'utilisation de nanostructures permet une décorrélation, au moins partielle, de ces paramètres jusqu'à présent insécables et donc ouvre de nouveaux espaces de liberté pour les chercheurs. Ces nanostructures ont donc été utilisées dans les dispositifs photovoltaïques afin de lever les limites classiques des cellules solaires et/ou de diminuer fortement les coûts de fabrication.

Dans une première partie, le principe de fonctionnement des cellules solaires en silicium est présenté ainsi que les limitations provoquées par l'utilisation du silicium massif ou en couches minces fabriquées par dépôt sous vide. L'utilisation de nanoparticules de silicium déposées par jet de matière permet la levée d'un certain nombre de ces limitations grâce aux propriétés spécifiques des nanoparticules de Si. Dans une deuxième partie, ces propriétés spécifiques sont détaillées ainsi que leur intégration dans les cellules solaires, et plus largement dans les dispositifs microélectroniques. Enfin, les objectifs et problématiques basés sur leur utilisation sont exposés afin de servir de base de discussion pour la suite de ce travail.

## 1.1 Cellules solaires photovoltaïques à base de silicium

Le silicium est le matériau le plus utilisé en microélectronique grâce à sa grande abondance (deuxième élément le plus abondant de la croûte terrestre), au fait que ce semiconducteur puisse être dopé et qu'il forme aisément un oxyde diélectrique stable lui donnant d'excellentes propriétés auto-passivantes. Tirant partie des procédés technologiques développés en microélectronique, ce matériau a pu être largement utilisé dans le domaine du photovoltaïque (PV) grâce à sa relative bonne absorption du spectre solaire.

### 1.1.1 Cellules solaires en silicium cristallin

Les cellules solaires à base de silicium représentent environ 80% des ventes de produits photovoltaïques (EPIA 2011). La majeure partie de la production concerne les cellules solaires cristallines (c-Si) et polycristallines (pc-Si) à base d'une jonction PN. Une représentation schématique est donnée dans la Figure 1.1 de gauche. Le Si absorbe un photon d'énergie  $h\nu$  suffisante ( $h\nu > E_g$ ) créant ainsi une paire électron-trou,  $e^-/h^+$ , qui est séparée par le champ électrique,  $E$ , et chaque porteur est collecté puis évacué par une électrode métallique.

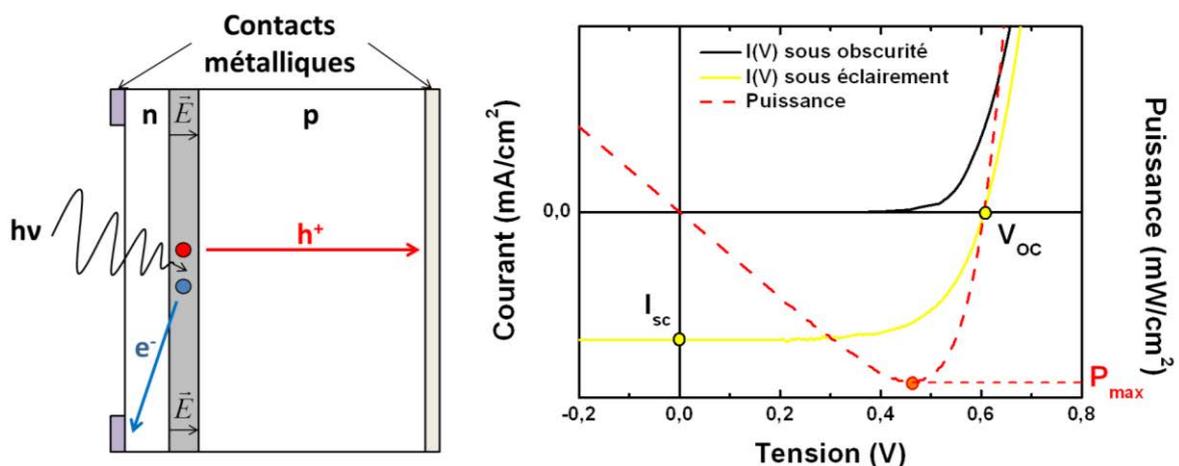


Figure 1.1 Représentation schématique d'une cellule solaire c-Si en coupe (gauche) et courbes électriques caractéristiques sous obscurité et éclairement (droite)

La Figure 1.1 montre une caractéristique électrique typique d'une cellule solaire PN en c-Si ou pc-Si. Sous obscurité, la caractéristique est celle d'une diode. Sous éclairement, un photocourant négatif est développé et la courbe est donc décalée vers des valeurs négatives. Deux points caractéristiques sont ainsi définis : la tension de circuit-ouvert ( $V_{oc}$ ) et le courant de court-circuit ( $I_{sc}$ ). Le premier représente la tension délivrée aux bornes de la cellule en circuit-ouvert sous éclairement alors que le second représente le courant circulant dans la cellule lorsque ses bornes sont court-circuitées.

Ces différents points permettent de définir cinq paramètres essentiels pour la caractérisation des cellules solaires :

- La puissance maximale  $P_{max}$  : le point où la puissance délivrée par la cellule solaire est la plus grande. Idéalement, c'est le point de fonctionnement d'une cellule.
- Le rendement  $\eta$  : le taux de conversion de lumière incidente en photocourant. Il est donné par la formule suivante

$$\eta = \frac{P_{max}}{E_{hv} \cdot A_c} \quad \text{Equation 1.1}$$

où  $E_{hv}$  est l'énergie de la lumière incidente ( $W/m^2$ ) et  $A_c$  l'aire éclairée de la cellule,

- Le facteur de forme  $FF$  : la puissance maximale  $P_{max}$  développée par la cellule divisée par le courant de court-circuit et la tension en circuit-ouvert

$$FF = \frac{P_{max}}{V_{oc} I_{sc}} = \frac{\eta A_c E}{V_{oc} I_{sc}} \quad \text{Equation 1.2}$$

Ce paramètre représente l'idéalité de la cellule. Il est affecté par les ombrages, les résistances séries ou shunt notamment.

- Le rendement quantique externe (EQE) : qui est le rapport du nombre de charges électroniques collectées sur le nombre de photons incidents,
- Le rendement quantique interne (IQE) : qui est le rapport du nombre de charges électroniques collectées sur le nombre de photons incidents et absorbés.

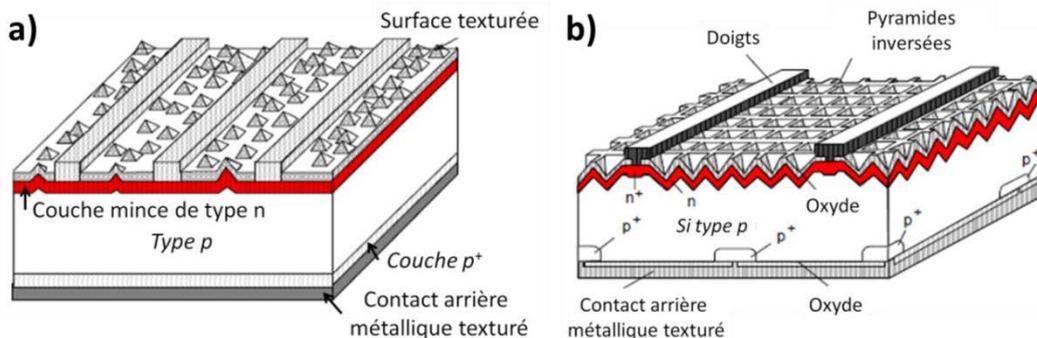


Figure 1.2 Schémas de cellules solaires : a) c-Si texturée classique et b) PERL (Green 2002)

Une représentation plus détaillée d'une cellule solaire commerciale est représentée dans la Figure 1.2 a). La texturation des surfaces permet une meilleure diffusion et une réflexion plus faible de la lumière, augmentant ainsi le rendement à des valeurs supérieures à 17%. La Figure 1.2 b) est une représentation schématique de la cellule PERL (passivated emitter, rear locally diffused cell). Elle détient le record mondial de rendement en laboratoire : 24,7% (Zhao et al. 1999). Les surfaces très dopées sont diminuées pour éviter les recombinaisons.

Le problème principal de ces cellules est le coût élevé du silicium pur utilisé pour la fabrication des cellules. La Figure 1.3 représente le temps de remboursement énergétique en années pour différentes technologies de PV installées dans le sud de l'Europe. Cet indicateur représente le nombre d'années durant lequel un système PV doit produire de l'électricité pour compenser l'énergie qu'il a fallu pour le produire, l'installer, le démonter et le recycler. Le calcul prend en compte le rendement de chaque étape des procédés présentés dans la légende et suppose une irradiation de 1700 kWh/m<sup>2</sup>/année (Sud de l'Europe) ainsi que l'installation du système sur un toit bénéficiant d'une inclinaison optimale.

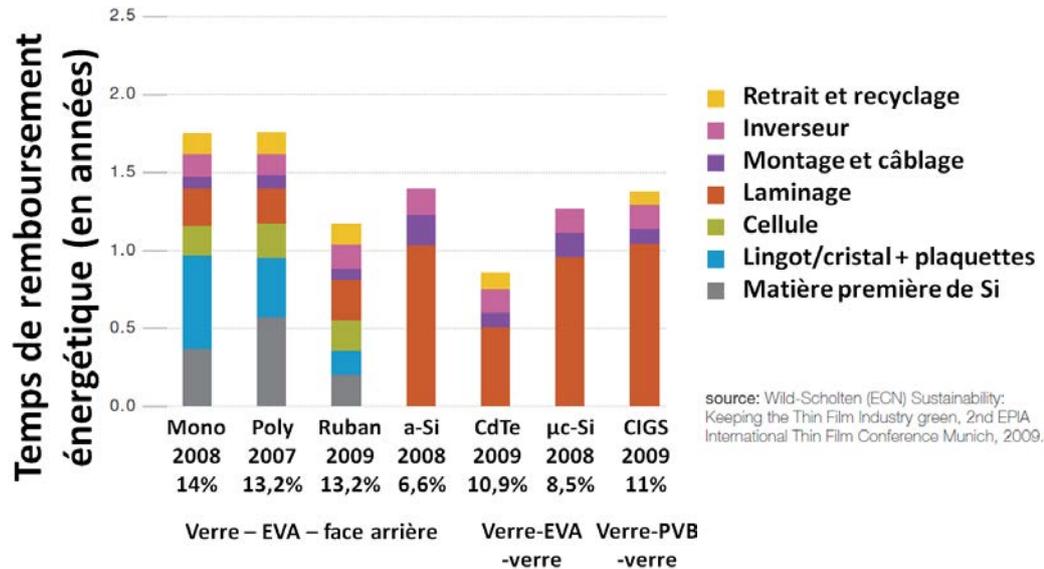


Figure 1.3 Temps de remboursement énergétique en années pour différentes filières technologiques du PV dans le sud de l'Europe (EPIA 2011). EVA= Ethylène Vinyle Acétate et PVB=Poly Vinyle Butyral.

La Figure 1.3 montre bien que la matière première et les lingots de Si représentent une part importante de la facture énergétique et donc économique pour les filières c-Si et pc-Si. Une cellule solaire mesure entre 200 et 400 μm d'épaisseur pour une partie absorbante d'environ seulement 100 μm. L'épaisseur supplémentaire permet de conserver une certaine rigidité pour le maniement des cellules. Il est difficile d'obtenir des plaquettes de Si plus fines à partir des procédés classiques de lingots et de sciage. Une grande quantité de matériau, de coût élevé, est donc perdue. Ce raisonnement a mené au développement de couches minces de Si pour des dispositifs PV et plus récemment de nouveaux types de Si cristallin : en ruban (Green 2003) et Si de basse qualité (grande quantité d'impuretés de type n et p), dit photovoltaïque, compensé par voie métallurgique (Veirman 2011).

### 1.1.2 Cellules solaire en couches minces de silicium

Les procédés sous vide, tels que le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD), permettent la fabrication de couches minces de quelques angströms à quelques

micromètres de silicium amorphe (a-Si) nanocristallin (nc-Si) et microcristallin ( $\mu\text{c-Si}$ ) intrinsèques ou dopés (de types n et p). **L'a-Si peut être défini comme le matériau désordonné dont les atomes de Si sont entourés par un nombre variable d'atomes selon une disposition aléatoire à longue distance** (au-delà du 3<sup>ème</sup> plus proche voisin) qui ne respecte pas la géométrie tétraédrique du c-Si (Street 1991). **Des matériaux polycristallins avec des grains de diverses tailles (Figure 1.4) peuvent être définis en fonction de la taille des grains et des mobilités des porteurs** : le silicium nanocristallin (nc-Si), le silicium microcristallin ( $\mu\text{c-Si}$ ) (Veprek and Marecek 1968), le silicium polycristallin (pc-Si) parfois appelé multicristallin (mc-Si). Il est nécessaire d'introduire la mobilité  $\mu$  des porteurs, exprimée en  $\text{cm}^2/\text{Vs}$ , qui mesure l'aptitude de ces derniers à se déplacer dans le réseau cristallin. La vitesse de déplacement  $v$  des porteurs en fonction du champ électrique  $E$  est donnée par la relation suivante (Sze 1981)

$$v = \mu E \quad \text{Equation 1.3}$$

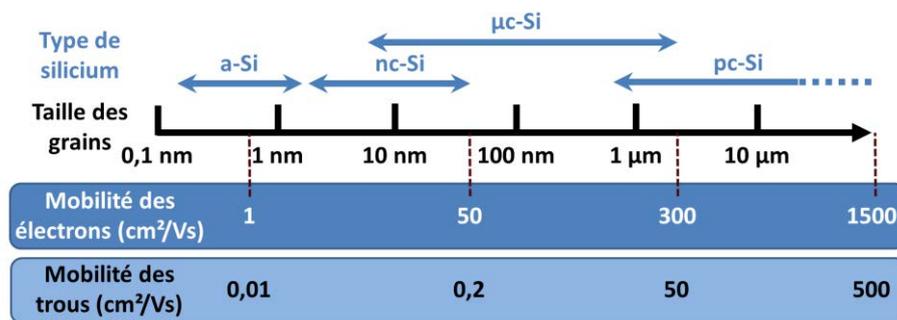


Figure 1.4 Types de silicium classés par taille des grains et mobilités des porteurs correspondantes

L'utilisation de ces matériaux a été rendue possible en microélectronique par une découverte fondamentale : l'incorporation d'atomes d'hydrogène (sous forme gazeuse dans la chambre) dans la structure désorganisée du a-Si (Chittick et al. 1969). Ces derniers saturent les défauts provoqués par le désordre cristallin de la structure de l'a-Si et permettent un retour à 4 du nombre moyen de coordination des atomes de Si. La densité de liaisons pendantes réduit de  $10^{19}$ - $10^{20} \text{ cm}^{-3}$  à des valeurs plus acceptables de  $10^{15}$ - $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  permettant de ce fait le dopage. Des matériaux hydrogénés sont alors obtenus : l'a-Si:H et le  $\mu\text{c-Si:H}$ . (Spear and Le Comber 1975)

Une structure « substrate » de cellule solaire en a-Si:H et  $\mu\text{c-Si:H}$  est représentée sous forme schématique dans la Figure 1.5.

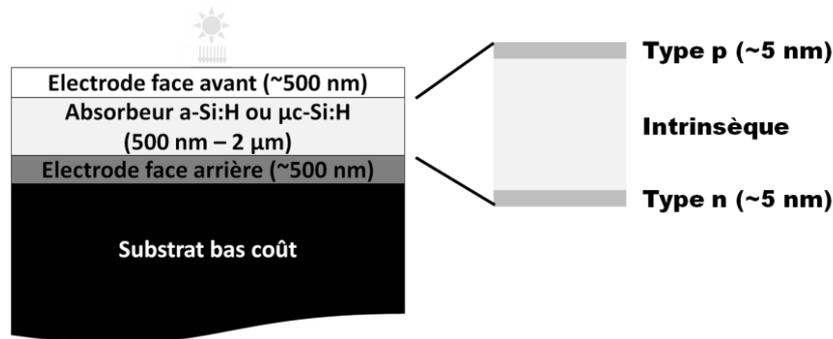


Figure 1.5 Représentation schématique d'une cellule solaire en a-Si ou  $\mu$ c-Si dans une configuration substrate

Une électrode face arrière, généralement en aluminium est déposée sur un substrat bas coût (verre, polyimide, feuille métallique...), puis une couche de contact dopée de type n, suivie par une couche intrinsèque et finalement une couche de contact dopée de type p. Les couches de contact doivent être très fines afin de diminuer les pertes par recombinaison. Au-dessus de cet empilement est déposé un oxyde transparent conducteur (TCO). Un autre empilement où l'illumination est réalisée via le substrat est souvent choisi : la structure « superstrate ». Le TCO est déposé en premier, puis le contact de type p, la couche intrinsèque, la couche de contact de type n et finalement l'électrode métallique. L'avantage de cette seconde structure est qu'aucune encapsulation n'est nécessaire grâce à une meilleure stabilité du métal comparé aux TCO. L'illumination doit préférentiellement s'effectuer à travers la couche de contact de type p afin d'améliorer le rendement des cellules (voir section 4.1.2). Les records actuels en laboratoire des cellules solaires en couches minces d'a-Si:H et  $\mu$ c-Si:H s'élèvent à 10,1% (Green et al. 2012).

Les cellules solaires en  $\mu$ c-Si:H et a-Si:H sont aussi combinées en structure tandem afin de tirer parti des avantages des procédés de dépôt et de la complémentarité des deux matériaux. Le  $\mu$ c-Si:H a une bande d'énergie interdite proche de celle du c-Si :  $\sim 1,2$  eV ; celle du a-Si:H est modulable entre 1,5 et 1,75 eV (Damon-Lacoste 2007). La combinaison d'une cellule supérieure en a-Si:H avec une inférieure en  $\mu$ c-Si:H permet une meilleure utilisation du spectre solaire. Ce dispositif est connu comme cellule tandem micromorphe (Fischer et al. 1996). Elle a été étudiée en profondeur ces dernières décennies et a mené à des rendements de plus de 13,2% (cellule stabilisée après « light soaking ») grâce à l'optimisation du parcours lumineux et l'intégration d'une couche intermédiaire à l'interface entre les deux cellules (Shah et al. 2004). Ces structures mènent à des cellules de quelques micromètres d'épaisseur permettant ainsi une réduction des coûts des matériaux.

Des cellules solaires triple jonction peuvent être réalisées en combinant des cellules en a-Si:H et SiGe. Le dispositif ayant le meilleur rendement, 13%, a été obtenu en utilisant l'empilement suivant : a-Si:H (1,8 eV)/a-SiGe:H (1,6 eV)/a-SiGe:H (1,4 eV) (Yang et al. 1997). Cependant, étant donné les coûts élevés du gaz  $\text{GeH}_4$ , une autre approche consiste à

combiner une cellule supérieure de a-Si:H (1,8 eV), une cellule intermédiaire de a-SiGe:H (1,6 eV) et une cellule de base en  $\mu\text{c-Si:H}$  (1,1 eV) (Jones et al. 2001). Un tel dispositif permet la fabrication d'une cellule supérieure plus fine que pour la structure micromorphe et donc permet de diminuer l'influence de la métastabilité sous illumination de l'hydrogène dans les couches aussi appelée effet Staebler-Wronski (Staebler and Wronski 1977).

### 1.1.3 Limitations du rendement

Différents paramètres mènent à des réductions de rendement dans les cellules solaires classique à homojonction : réflexion à l'interface air/cellule, effet d'ombrage, thermalisation des porteurs, photons non absorbés ( $h\nu < E_g$ ), relaxation des paires  $e^-/h^+$  aux bords des bandes, pertes par recombinaisons radiatives, tensions inférieures à la bande d'énergie interdite et résistances séries. Il a été démontré qu'une telle cellule solaire possède un rendement théorique maximal de 31% dans les meilleures conditions (Shockley and Queisser 1961).

La Figure 1.6 montre les rendements maximaux en fonction de l'énergie de la bande interdite et les meilleurs rendements obtenus en laboratoire pour chaque matériau.

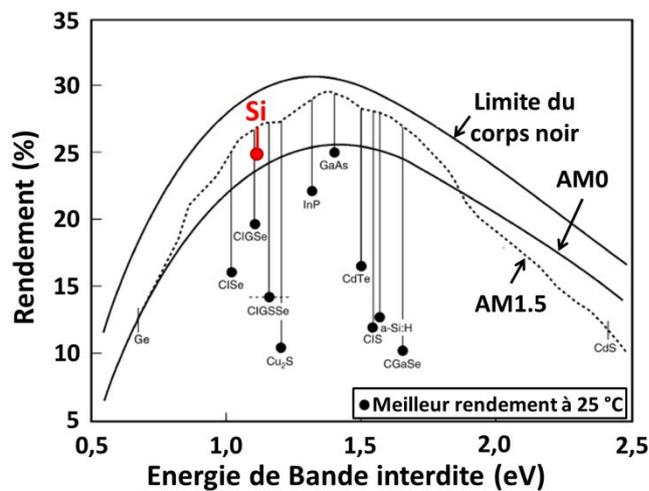


Figure 1.6 Limite de Shockley-Queisser calculée en fonction de  $E_g$  du semiconducteur. Les meilleurs rendements de cellules en laboratoire sont donnés en indication. Modifiée à partir de (Kazmerski 2006).

Concernant les cellules solaires à jonction PN en c-Si, la limite de Shockley-Queisser donne un rendement théorique maximal de 30%. Le rendement maximal obtenu en laboratoire est autour de 25% (Green et al. 2012). Une part importante de la recherche actuelle vise à la levée de cette limitation thermodynamique en introduisant de nouveaux concepts physiques, les cellules solaires de troisième génération : cellule tandem, cellule à porteurs chauds, cellule à bande interdite intermédiaire, génération multiple d'excitons, conversion spectrale... (Brown and Wu 2009)

---

#### 1.1.4 Vers des cellules solaires à base de NP Si imprimées par jet d'encre

L'utilisation des nanocristaux dans la recherche PV n'est pas nouvelle. Des boîtes quantiques (QD) en CdSe et PbS ont été utilisées avec des poudres de TiO<sub>2</sub> dans les cellules solaires à colorants pour leur comportement semiconducteur et leur grand rapport surface/volume. Elles permettent ainsi la création d'un matériau poreux parfait comme surface d'échange avec le colorant (O'Regan and Grätzel 1991).

Grâce à un meilleur contrôle des procédés de fabrication depuis plusieurs années, les matériaux nanostructurés ont été largement étudiés pour leurs propriétés optiques et électroniques spécifiques. Leur utilisation a fortement augmenté grâce à leurs propriétés versatiles permettant la réalisation de nouveaux concepts de dispositifs comme les cellules solaires de troisième génération. Cependant, un grand nombre des nanoparticules usuellement utilisées pour lever la limite de Shockley-Queisser sont faites de PbS, PbSe, PbTe, CdS, InAs ou InP (Kim et al. 2008; Stubbs et al. 2010) qui sont des matériaux écologiquement néfastes et/ou ne sont pas accessibles en grande quantité. Ces mêmes concepts sont donc maintenant envisagés avec des matériaux conventionnels en microélectronique comme le Si ou le Ge. Tous deux sont disponibles en grande quantité et des procédés de fabrications sont déjà développés et bien maîtrisés (Beard et al. 2007; Timmerman et al. 2008). L'utilisation de ces nano-objets permet d'ailleurs l'utilisation de procédés de dépôt en voie liquide comme la sérigraphie, le jet d'encre ou la diélectrophorèse... qui sont des procédés bas coûts et donc ayant un potentiel fort intéressant dans un domaine comme le photovoltaïque où les objectifs économiques sont agressifs.

Le choix du jet de matière est motivé par le faible coût de cette méthode d'enduction sur de grandes surfaces comparée aux méthodes de dépôt sous vide. Les épaisseurs des couches obtenues par cette technique étant de l'ordre de quelques centaines de nm à quelques µm, elles correspondent bien aux objectifs fixés pour les cellules solaires en couches minces de Si. Deux intérêts majeurs motivent encore cette étude.

- Le premier est la décorrélation des problématiques liées à la synthèse des matériaux et celles liées au dépôt de ce dernier. De ce fait, les propriétés comme la conductivité électrique, l'absorption, la conductivité thermique... se retrouvent être dépendantes de deux facteurs : des propriétés intrinsèques des NP et du procédé de recuit appliqué pour la restauration de propriétés.
- Le deuxième est la fabrication d'un matériau dont les propriétés versatiles sont modifiées par la taille des NP, la méthode de synthèse et la physico-chimie de surface.

Dans la suite de ce chapitre, nous nous efforcerons de mettre en lumière les propriétés spécifiques des NP Si en fonction de leur taille, leur utilisation dans les cellules solaires et

plus largement dans les dispositifs microélectroniques. Cet état de l'art nous mènera vers les objectifs et problématiques guidant ce travail de thèse.

## 1.2 Propriétés spécifiques des nanoparticules de silicium

Une nanoparticule (NP) peut être définie comme un regroupement d'atomes, organisés ou désorganisés, de taille inférieure au micron. Les premiers sont les nanoparticules cristallines (nanocristal NC) ou polycristallines (si plusieurs domaines de diffractions cohérents existent) alors que les seconds sont les nanoparticules qu'on peut appeler amorphes. **Les propriétés spécifiques de ces objets leurs sont conférées par la réduction de taille donnant une place particulièrement importante aux atomes de surface.** Le ratio du nombre d'atomes de surface, couches mono et biatomiques, au nombre d'atomes de volume permet d'identifier un seuil (ratio=1) à partir duquel les premiers sont en majorité par rapport aux seconds (Figure 1.7). Pour des NP Si inférieures à ce seuil, environ 4 nm de diamètre, les conditions aux limites, initialement négligeables dans les matériaux massifs ou semi-infinis, prennent une place importante modifiant fortement le comportement général de ces matériaux avec son environnement. Les propriétés quantiques, optiques, électriques, thermodynamiques, vibratoires s'en trouvent modifiées.

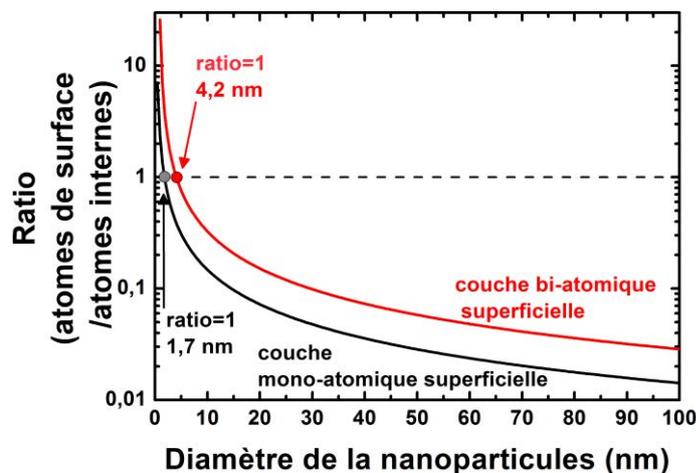


Figure 1.7 Ratio du nombre d'atomes de surface au nombre d'atomes internes pour une nanoparticule sphérique de Si en fonction de son diamètre

### 1.2.1 Propriétés quantiques

La physique classique (mécanique newtonienne, théorie du champ électromagnétique et thermodynamique) s'applique à des matériaux semi-infinis. Avec la réduction en taille d'un cristal à l'échelle du nanomètre, les conditions aux limites prennent une place très importante et certaines simplifications liées aux théories classiques ne peuvent plus être

appliquées. Comme la physique classique. Seule la physique quantique peut permettre de donner des informations sur ce type de matériaux.

Dans cette dernière, la probabilité d'un évènement est liée à une amplitude de probabilité susceptible d'interférer de manière constructive ou destructive. Cette théorie est basée sur l'équation de Schrödinger (Equation 1.4) qui décrit l'interaction d'une particule avec des forces extérieures dérivant d'un potentiel  $V(\mathbf{r},t)$ . La définition d'un nouveau paramètre est nécessaire, la fonction d'onde  $\psi(\mathbf{r},t)$ . Elle représente l'état de la particule quantique au temps  $t$ . C'est un champ scalaire à valeurs complexes, défini en tout point  $\mathbf{r}$  de l'espace.

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\right)\nabla^2\psi(\mathbf{r},t) + \psi(\mathbf{r},t)V(\mathbf{r},t) = i\hbar\frac{\partial\psi(\mathbf{r},t)}{\partial t} \quad \text{Equation 1.4}$$

où  $\hbar$  est la constante de Planck réduite,  $t$  le temps,  $m$  la masse de la particule,  $\mathbf{r}$  sa position observable,  $V$  est le potentiel d'énergie dépendant du temps à la position  $\mathbf{r}$ ,  $\psi(\mathbf{r},t)$  la fonction d'onde de la particule à la position  $\mathbf{r}$  et au temps  $t$ .

Dans l'Equation 1.4 la solution est fortement dépendante du temps. Une première approximation consiste à considérer une équation de Schrödinger indépendante du temps qui est donnée par

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\right)\nabla^2\psi(\mathbf{r}) + \psi(\mathbf{r})V(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}) \quad \text{Equation 1.5}$$

où l'opérateur d'énergie  $i\hbar\partial/\partial t$  est remplacé par  $E$ . Cette équation décrit les valeurs propres d'états ou d'énergie (en physique) ou les orbitales atomiques/moléculaires (en chimie) de l'équation transitoire de Schrödinger. En résolvant cette équation pour différentes géométries de confinement, un changement de la fonction de densité d'états peut être observé en fonction de l'énergie.

### 1.2.1.1 Modification de l'énergie de bande interdite et photoluminescence

Pour une boîte quantique (QD), la situation idéale correspond à une particule entourée de barrières de potentiels infinis ( $V=\infty$  et donc  $\psi=0$  à l'extérieure de cette dernière). En résolvant l'équation de Schrödinger (Equation 1.5), l'énergie de confinement des porteurs  $E_{\text{puits}}=E_{\text{puits}}(\text{électrons})+E_{\text{puits}}(\text{trous})$  peut être calculée pour différentes géométries de puits (Annexe A).

Lorsqu'un électron et un trou se trouvent spatialement proches, une interaction mutuelle existe entre les deux : l'interaction coulombienne  $E_{\text{coulomb}}$ . Elle doit être ajoutée à la bande interdite du matériau massif  $E_o$  et  $E_{\text{puits}}$  afin de décrire complètement le système. Une estimation d' $E_{\text{coulomb}}$  est donnée par la relation suivante

$$E_{Coulomb} = -1,8e^2/2\pi\epsilon\epsilon_0L \quad \text{Equation 1.6}$$

où  $\epsilon_0$  est la constant diélectrique du vide,  $\epsilon$  la constante diélectrique du matériau massif,  $e$  la charge de l'électron et  $L$  le diamètre du cristal.

Finalement grâce à tous ces paramètres une estimation de l'énergie de la bande interdite  $E_g(L)$  d'une boîte quantique sphérique en fonction de son diamètre est donnée par

$$E_g(L) = E_0 + \frac{h^2}{2m^*L^2} - \frac{1,8e^2}{2\pi\epsilon\epsilon_0L} \quad \text{Equation 1.7}$$

où  $E_0$  est l'énergie de bande interdite du matériau massif (1,17 eV à 0 K pour le silicium),  $L$  est le diamètre de la boîte quantique,  $m^*$  la masse effective des porteurs,  $\epsilon_0$  est la constante diélectrique du vide,  $e$  la charge de l'électron et  $h$  la constante de Planck.

Cette équation générale donne une première approximation théorique de l'énergie de la bande interdite pour une boîte quantique sphérique. Cependant, certains effets comme l'anisotropie du cristal ou le couplage des orbites des spins ne sont pas considérés.

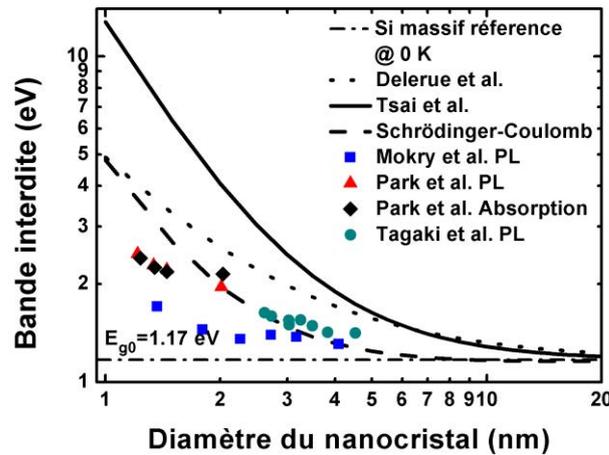


Figure 1.8 Energie de bande interdite de nanocristaux de Si en fonction de leur diamètre. Modèles de Delerue, Tsai et Equation 1.7. Données issues de (Mokry et al. 2009; Park et al. 2001; Takagi et al. 1990)

Des modèles empiriques (Delerue et al. 1993; Tsai et al. 2007) ont aussi été proposés

$$E_g(L) = E_0 + \frac{3,73}{L^{1,39}} \quad \text{Equation 1.8}$$

$$E_g(L) = E_0 + \frac{11,6}{L^2} \quad \text{Equation 1.9}$$

Ces trois modèles préalablement présentés sont comparés à des valeurs expérimentales dans la Figure 1.8. Une déviation entre ces valeurs théoriques et des valeurs expérimentales est observée. Cela est en partie dû à la physico-chimie de surface des nanocristaux.

Grâce à cette modification de  $E_g$ , les photodétecteurs en Si, auparavant limités à la détection dans le proche IR, peuvent à présent être utilisés pour la photodétection de rayonnement UV en utilisant des nanocristaux de Si de petite taille (Nayfeh et al. 2004).

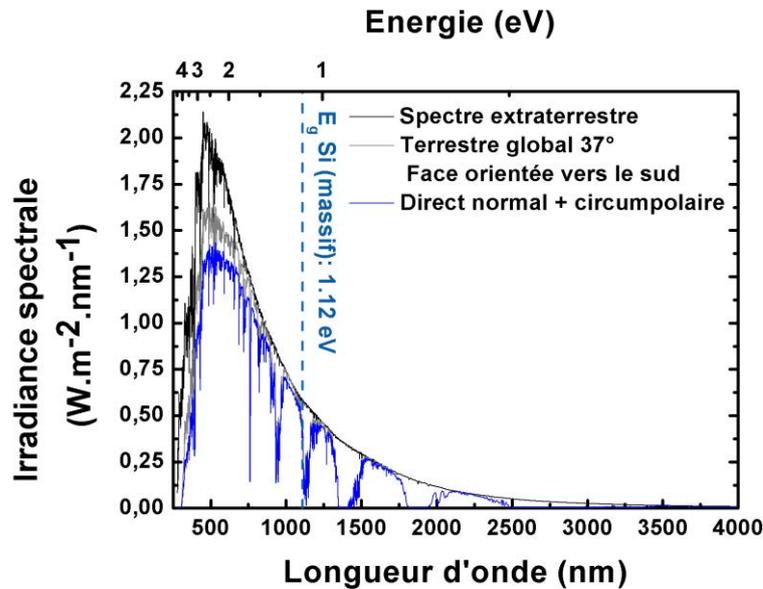


Figure 1.9 Spectres solaires : extraterrestre (AM0), terrestres global (AMI,5G) et normal (AMI,5D) (International 2008). AM=Air Mass indication de la longueur du chemin optique dans l'atmosphère

Dans les cellules solaires, une forte perte de rendement est liée à un usage de matériaux inadaptés au spectre solaire (Figure 1.9). Le c-Si n'absorbe pas les photons d'énergie plus faible que son énergie de bande interdite, soit les photons à droite de la ligne pointillée de la Figure 1.9, et les photons très énergétiques (UV) sont thermalisés. Des convertisseurs spectraux ont été développés afin de tirer profit de ces photons : convertisseurs up et down.

Dans les systèmes up-conversion (vers le haut), les photons peu énergétiques qui n'ont pas pu être absorbés normalement sont absorbés par une couche d'un matériau luminescent attachée mécaniquement sous la cellule. Cette couche absorbe les photons  $h\nu < E_g$  et les réémet à une énergie plus élevée  $h\nu > E_g$  qui peut être absorbée par la cellule (Trupke et al. 2006; Trupke et al. 2002).

Dans les systèmes down-conversion (vers le bas), les photons très énergétiques qui peuvent thermaliser sont absorbés par une couche luminescente déposée au-dessus de la cellule solaire. Cette dernière est généralement faite de NC qui ont des propriétés modulables d'absorption et de luminescence. Dernièrement, des NP Si ont été utilisées pour

leurs propriétés de photoluminescence (PL), l'énergie de la bande interdite étant modulable avec le contrôle de la taille et la bonne maîtrise du procédé de fabrication (Stupca et al. 2007; Švrček et al. 2004). Il est attendu que le rendement quantique interne (IQE) soit grandement amélioré dans l'UV en utilisant ce genre de convertisseur.

Aucun modèle ne semble être une approximation parfaite pour les données expérimentales. En effet, les procédés d'absorption et de photoluminescence des NC Si sont fortement changés par leur physico-chimie de surface (Seino et al. 2009). On assiste alors à une modification des conditions aux limites de l'équation de Schrödinger.

### 1.2.1.2 Conditions aux limites et application aux cellules solaires

Dans la section ci-dessus, l'équation de Schrödinger a été résolue dans le cas d'une boîte quantique avec  $V=\infty$  comme condition aux limites. Cependant le plus souvent, les nanocristaux se trouvent entourés d'un oxyde ou d'une matrice d'un autre matériau. Le potentiel  $V$  prend alors une valeur finie et modifie fortement la résolution de l'équation de Schrödinger. Pour un puits fini elle est d'une grande complexité. Aucune solution analytique n'étant accessible, une résolution graphique est alors souvent considérée (Annexe A).

Au contraire d'un puits quantique infini, les fonctions d'onde ne sont pas strictement contenues dans les puits mais peuvent s'étendre à gauche et à droite montrant des ailes exponentielles décroissantes. Ces dernières sont d'autant plus larges que l'énergie de l'état considéré est importante. Ainsi l'état fondamental reste relativement bien confiné, mais la probabilité d'effet tunnel augmente pour des états stationnaires de plus haute énergie. Il existe donc une probabilité non-nulle de trouver la particule hors du puits quantique où elle est pourtant localisée pour l'essentiel. (Roux et al. 2007)

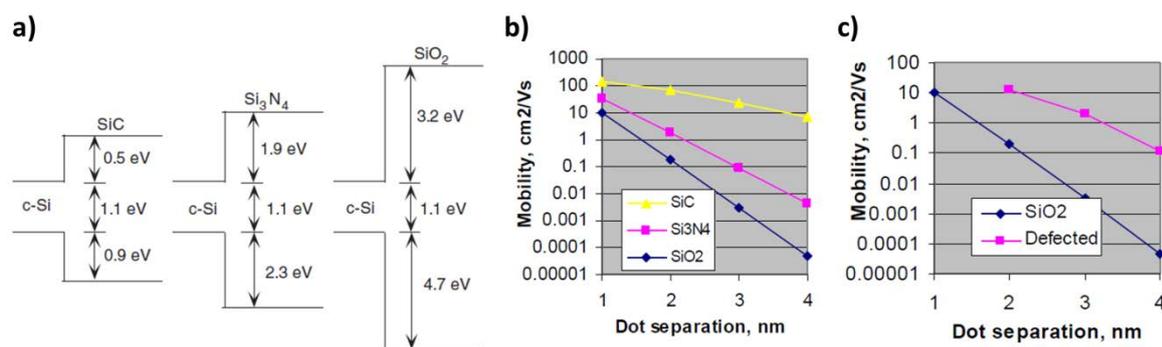


Figure 1.10 a) Alignements de bande des matériaux massifs entre un cristal de Si et son carbure, nitrure et oxyde (Conibeer et al. 2006) et Mobilité de Bloch : b) pour différents matériaux de matrices en fonction de la distance entre des QD de Si et c) en fonction de l'interface entre la matrice et la QD (Green et al. 2005)

Cette propriété est utilisée pour des couches de NC Si dans diverses matrices :  $\text{SiO}_2$  (Hao et al. 2009a; Hao et al. 2009b; Park et al. 2008; Surana et al. 2010),  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (Cho et al. 2005; Lipiński 2010) et  $\text{SiC}$  (Wan et al. 2011). Elle permet aux porteurs de charge d'être photogénérés dans la QD et d'être évacués par « hopping » ou effet tunnel même au travers de barrières énergétiques importantes. Une estimation de la mobilité en fonction du matériau de la matrice et la distance entre les QD de Si a été calculée en utilisant une approche de calcul des bandes pour des QD cubiques (Green et al. 2005) (Figure 1.10).

Green *et al.* ont montré que des QD (2 nm de diamètre) dans une matrice d'oxyde ne doivent pas être séparés de plus de 1 ou 2 nm alors qu'un espacement de plus de 4 nm est suffisant pour une matrice de  $\text{SiC}$  pour obtenir des mobilités supérieures au  $\text{cm}^2/\text{Vs}$ . Ils expliquent aussi qu'une monocouche de défauts autour des QD serait bénéfique au transport de charge car elle augmenterait la probabilité de hopping (Figure 1.10 b et c).

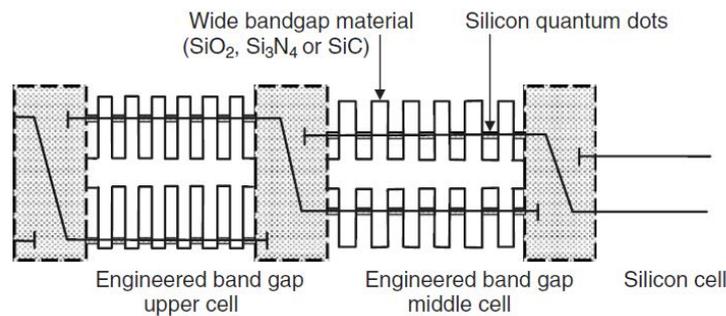


Figure 1.11 Cellule solaire tandem à base de Si avec une ou deux cellules supérieures avec  $E_g$  plus grandes obtenues en faisant varier les diamètres et espacements des QD dans une matrice (Conibeer et al. 2006)

Afin de tirer meilleur parti du spectre solaire, la fabrication d'une cellule solaire tandem formée de QD Si et de c-Si est actuellement à l'étude (Conibeer et al. 2006). La clé consiste en la fabrication de QD de Si de types n et p dans les matrices présentées ci-dessus. De cette manière, des jonctions PN et PIN avec des caractéristiques optiques et électriques contrôlées pourront être fabriquées et incorporées dans une cellule solaire tandem plus complexe (Figure 1.11).

Des premiers résultats encourageants ont été obtenus en réalisant des empilements d'une couche de nanocristaux de Si dopés n ou p dans une matrice de  $\text{SiO}_2$  sur des plaquettes de Si p ou n. Les jonctions créées ont obtenus des rendements de 10,5% (Hao et al. 2009a) et ~13,0% (Park et al. 2008) respectivement. Une homojonction PIN à base de QD de Si a aussi été fabriquée sur un substrat de c-Si. Son rendement a été mesuré à ~10,4%. (Park et al. 2008). Cela représente le premier pas vers la réalisation de ce Graal.

Pour conclure, la diminution de la taille d'un matériau provoque la limitation des théories classiques. La mécanique quantique permet d'estimer une densité de probabilité  $|\psi(\mathbf{r}, t)|^2$  qu'une particule se trouve à une position  $\mathbf{r}$  de l'espace au temps  $t$ . Les solutions de cette équation dépendent fortement des conditions aux limites et bien entendu de la taille du nanocristal. De ce fait, la physico-chimie de surface de tels matériaux est d'une importance cruciale dans les propriétés de ces derniers. Par exemple, il a été vu que l'absorption et l'émission des photons, donc les propriétés optiques, sont fortement impactées.

## 1.2.2 Propriétés optiques

La mise au point de cellules solaires en couche mince de Si (a-Si et  $\mu\text{-Si}$ ) a notamment été permise grâce à une meilleure absorption optique de ces matériaux par rapport au Si massif. Les épaisseurs de matériau ont pu être fortement réduites ; les couches minces de quelques centaines de nm à quelques  $\mu\text{m}$  (a-Si:H et  $\mu\text{-Si:H}$ ) ayant un pouvoir absorbant proche à quelques centaines de  $\mu\text{m}$  de c-Si. Il est important d'introduire ici quelques concepts utiles comme l'indice de réfraction  $n$ , le coefficient d'extinction  $k$ , le coefficient d'absorption  $\alpha$ ... Ils sont directement reliés à la structure de bande du matériau. Cette dernière est présentée dans ce qui suit.

### 1.2.2.1 Structure de bandes et constante diélectrique

L'interaction d'un photon d'énergie  $h\nu$  avec les électrons  $e^-$  d'un semiconducteur peut induire trois processus distincts qui définissent l'effet photoélectrique :

- L'absorption fondamentale : saut d'un  $e^-$  de la bande de valence (BV) à la bande de conduction (BC),
- L'émission spontanée : un  $e^-$  de la BC retombe à un état vide de la BV,
- L'émission stimulée : un photon peut induire une transition d'un  $e^-$  de la BC vers un état libre de la BV avec émission d'un deuxième photon de même énergie.

Ces différents processus sont conditionnés par les règles qui régissent les chocs élastiques entre deux particules : la conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement, donc du vecteur d'onde  $\mathbf{k}$ . Les transitions inter-bandes se font donc avec conservation de  $\mathbf{k}$ . Elles sont radiatives, c'est-à-dire accompagnées de l'absorption ou de l'émission d'un photon si elles sont verticales dans l'espace des  $\mathbf{k}$ . C'est pourquoi ces phénomènes sont bien plus importants pour les matériaux à bande directe où le maximum de BV et minimum de BC ont le même vecteur  $\mathbf{k}$  (gap direct).

Dans les semiconducteurs à bande directe les transitions électroniques entre les extrema suivent la règle de conservation de  $\mathbf{k}$ , sont verticales, et donc radiatives (Figure 1.12 a). Pour les semiconducteurs à bande indirecte ces mêmes transitions sont obliques et donc non radiatives (Figure 1.12 b). Cependant des transitions non verticales dans l'espace des  $\mathbf{k}$  peuvent être radiatives grâce à l'apport des phonons afin de respecter la règle de

conservation de  $k$ . Cela provoque une thermalisation des porteurs (Figure 1.12 c) qui peut aussi avoir lieu lors de l'absorption d'un photon très énergétique  $h\nu \gg E_g$ .

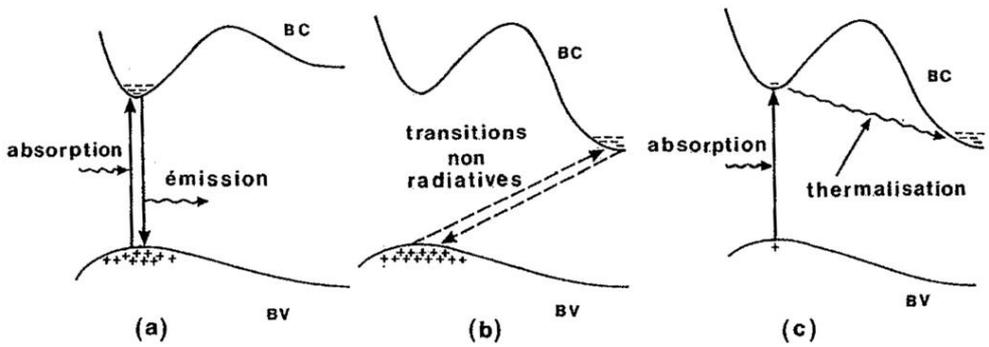


Figure 1.12 Transitions électroniques entre les extrema des bandes de valence et de conduction. Semiconducteur à bande interdite : a) directe et b) indirecte. c) absorption directe de photons dans un semiconducteur à bande interdite indirecte (Mathieu 2004)

L'a-Si a été défini plus haut comme un matériau n'ayant pas d'organisation cristalline à moyenne et longue distance. D'un point de vue optique et électrique, cette définition n'est pas suffisante. La structure n'étant pas périodique, le théorème de Bloch n'est plus applicable. De sorte que les états électroniques ne peuvent être décrits par des valeurs  $k$  discrètes dans l'espace réciproque. Les densités d'états (DOS), qui quantifient le nombre d'états électroniques possédant une énergie donnée, sont alors utilisées. Les bandes permises et interdites sont toujours présentes. En effet, la forme des DOS en fonction de l'énergie est principalement déterminée par les configurations locales des liaisons électroniques (Mathieu 2004). Le a-Si est donc défini comme un matériau sans bande interdite abrupte mais possédant une continuité de densité d'états donnant naissance à des queues de bande (queue d'Urbach) et certains états localisés intra-bande (Anderson 1958). Une représentation générale du a-Si:H avec des valeurs classiques de DOS est donnée dans la Figure 1.13.

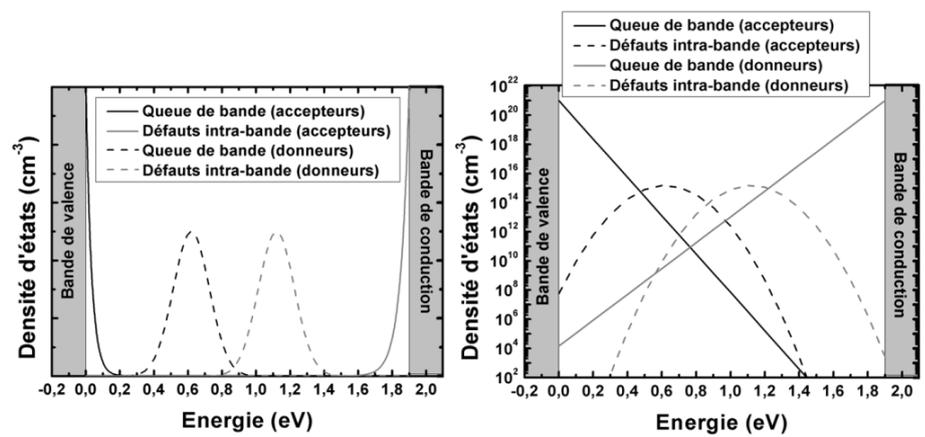


Figure 1.13 Représentation des DOS du a-Si:H en représentation linéaire avec exacerbation des défauts intra-bande (gauche) et échelle logarithmique (droite)

Ces défauts profonds ont un impact important sur la mobilité des porteurs. Ce point est discuté dans la section 1.2.3. Les queues de bandes sont plus ou moins étendues provoquant les différences d'absorption entre divers a-Si. Le  $\mu\text{-Si}$  étant un mélange entre des zones amorphes et de très petits grains de c-Si, il présente aussi des queues de bande qui accroissent l'absorption pour  $E < E_{g,c\text{-Si}}$ . Les couches de NP de Si présentent des comportements similaires qui vont être décrit par la suite.

La fonction diélectrique complexe  $\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$  est très utile pour l'étude des propriétés optiques car elle est unique pour chaque matériau et permet de déterminer les paramètres ( $n$ ,  $k$  et  $\alpha$ ) qui y sont liés. L'indice de réfraction  $n$ , le coefficient d'extinction  $k$  (Equation 1.10) et le coefficient d'absorption  $\alpha$  exprimé en  $\text{cm}^{-1}$  (Equation 1.11) sont plus souvent utilisés étant donnée la complexité de ce paramètre (nombre complexe).

$$n = \sqrt{\frac{\sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} + \varepsilon_1}{2}}, \quad k = \sqrt{\frac{\sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} - \varepsilon_1}{2}} \quad \text{Equation 1.10}$$

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad \text{Equation 1.11}$$

### 1.2.2.2 Coefficient d'absorption

Le coefficient d'absorption est pratique pour étudier les propriétés optiques d'un matériau. Il représente la capacité d'un matériau à absorber un photon d'énergie spécifique et est généralement exprimé en  $\text{cm}^{-1}$ . Le flux de photon  $\Phi(E,x)$  d'énergie  $h\nu$  à l'abscisse  $x$  à l'intérieur du semiconducteur s'écrit donc en fonction du flux incident  $\Phi_0$ ,

$$\phi(h\nu, x) = (1 - R(h\nu))\phi_0(h\nu)e^{-\alpha(h\nu)x} \quad \text{Equation 1.12}$$

où  $R(h\nu)$  est le coefficient de réflexion et  $\alpha(h\nu)$  le coefficient d'absorption. Donc plus le coefficient d'absorption est important, moins la profondeur de pénétration est élevée. Il peut être calculé à partir de plusieurs mesures : ellipsométrie, spectrophotométrie ou spectroscopie de déflexion photothermique. La Figure 1.14 a) représente les coefficients d'absorption calculés à partir de l'Equation 1.11 pour l'a-Si (Aspnes and Studna 1983), le silicium poreux (PS) et le c-Si (Polyanskiy) et le  $\mu\text{-Si}$  (Stutzmann 1994).

Il est visible que l'absorption du silicium est fortement changée par sa cristallinité. L'a-Si a une très forte absorption entre 1,7 et 3,4 eV. Le  $\mu\text{-Si}$  montre une absorption plus forte que le c-Si pour presque toutes les énergies, notamment les faibles, même pour  $E < E_{g,c\text{-Si}}$ . Cet effet est dû à la présence de queues de bande. La Figure 1.14 b) montre le coefficient d'absorption pour des films de NP Si. Il est supérieur à celui du  $\mu\text{-Si}$  sur quasiment tout le spectre solaire. Cet aspect rend encore plus intéressant l'utilisation de NP Si pour la fabrication de cellules solaires en couches minces.

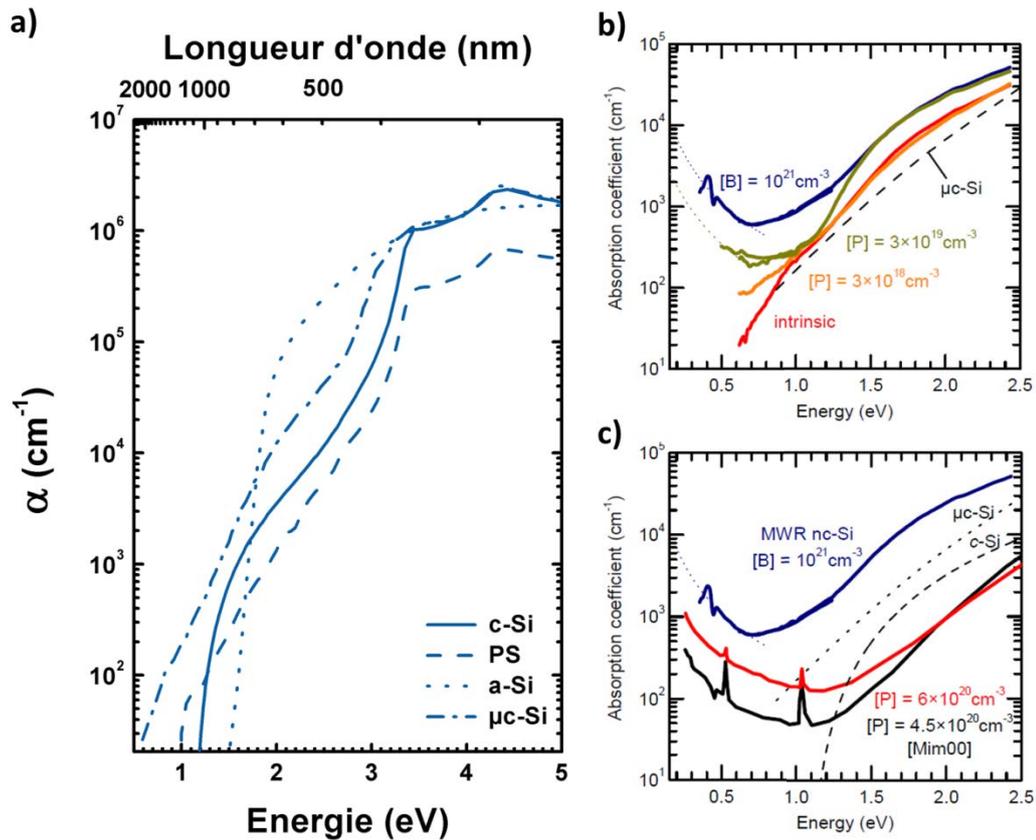


Figure 1.14 a) Coefficient d'absorption du silicium pour différentes cristallinités. Comparaison des coefficients d'absorption de : b) couches de nanocristaux de silicium avec différents niveaux de dopage et types d'impuretés et c) une couche de nanocristaux de silicium dopés au phosphore [Mim00] dans une matrice de SiO<sub>2</sub> ou juste déposés sur un substrat (Lechner 2009)

Pour des hauts niveaux de dopage, la concentration en porteurs libres  $N$  dans le matériau est très importante. Comme pour les métaux, une résonance plasmonique apparaît augmentant de ce fait l'absorption dans le domaine des basses énergies (ligne pointillée dans Figure 1.14 b et c). Ce phénomène peut être décrit comme celui associé à un métal dans la théorie de Drude (Lechner 2009). La Figure 1.14 b) démontre que ce modèle donne une bonne approximation des mesures expérimentales. Les mesures optiques peuvent donc permettre de déterminer la concentration des porteurs et/ou leur mobilité sans contact.

La comparaison de deux études (Lechner 2009; Mimura et al. 2000) indiquent que la présence d'une matrice d'oxyde de silicium autour des NP provoque une réduction des valeurs de coefficient d'absorption (Figure 1.14 c). Cela est attribué à la passivation des défauts de surface par l'oxyde de silicium. Il faut donc prendre une grande précaution pour utiliser cette méthode afin de déterminer les concentrations et mobilités des porteurs.

La présence d'impuretés et cette passivation du silicium provoquent tous les deux de forts changements dans les propriétés électriques de matériaux fabriqués à partir de NP Si.

### 1.2.3 Propriétés électriques

Dans le cas de couches minces composées de grains cristallins de quelques nanomètres ou centaines de nanomètres le transport électrique des porteurs peut être fortement affecté par la présence de joints de grain et de défauts (Mayadas et al. 1969; Mayadas and Shatzkes 1970). Cet effet est exacerbé pour une couche mince composée de nanocristaux semiconducteurs où le transport des porteurs est bien plus complexe que dans les métaux. De plus, la forte affinité du silicium pour l'oxygène provoque une oxydation de surface des nanocristaux ce qui peut ajouter une barrière physique supplémentaire pour le transport des charges.

La conductivité d'un matériau composé d'une grande quantité de nanocristaux semiconducteurs dépend fortement du degré de remplissage de ce dernier. Encore plus si la matrice dans laquelle baignent ces nanocristaux ne contribue pas elle-même à la conduction. Une théorie mathématique, la théorie de la percolation, décrit ce type de problème (Kirkpatrick 1973). Elle assure qu'une densité minimale, le seuil de percolation, doit être atteinte pour obtenir une conductivité macroscopique. Elle est directement liée au recouvrement des fonctions d'ondes définies par l'équation de Schrödinger.

Une étude du comportement du transport et de la photoluminescence des NC Si baignés dans une matrice de  $\text{SiO}_2$  a été menée en fonction de trois paramètres : la conduction interne aux NC, l'espacement entre les NC et leur connectivité (Balberg et al. 2007). Les deux premiers paramètres définissent le transport global avec une augmentation conséquente de la conductivité du silicium pour une densité de NC Si d'environ 25-40% dans une matrice de  $\text{SiO}_2$  qui définit le seuil de percolation de ce système.

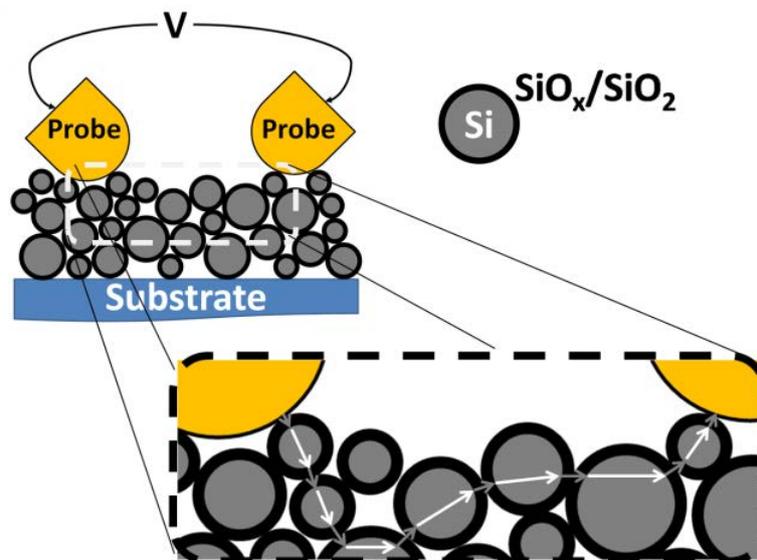


Figure 1.15 Représentation schématique du transport des porteurs dans les couches minces de NP de Si enrobées ou oxydées. Les parties cristallines sont présentées en gris et les barrières aux joints de grains sont représentées en noir.

Une représentation schématique du problème est représentée dans la Figure 1.15. Sur le chemin d'une pointe à une autre, un électron ou un trou devra passer par des joints de grain (GB) et/ou différents matériaux (oxyde). La connexion entre deux NP Si peut être définie ici comme un joint de grain.

### 1.2.3.1 Transport par effet tunnel

La réactivité des surfaces libres du silicium avec l'oxygène provoque une oxydation rapide des nanoparticules non protégées ou non oxydées. Une couche mince (~0,5-1 nm) de dioxyde de silicium se forme au-dessus d'une couche d'oxyde non stœchiométrique ( $\text{SiO}_x$  avec  $0 < x < 1$ ) (Queeney et al. 2004). Les porteurs transportés dans le cristal voient donc une barrière de potentiel à l'interconnexion de deux particules oxydées (Figure 1.10 a). Elle empêche le transport des porteurs mais les ailes exponentielles de la fonction d'onde des porteurs s'étendent à travers cette barrière (comme pour un réseau de NC Si dans une matrice de  $\text{SiO}_2$ , SiC ou  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ...). Si elle est suffisamment fine un effet tunnel est donc probable. Les effets tunnels principaux sont représentés dans la Figure 1.16 et décrits ci-après.

Il est nécessaire d'introduire la densité de courant  $j$  qui résulte du déplacement des électrons (en quantité  $n$ ) de mobilité (Equation 1.3)  $\mu_n$  et des trous (en quantité  $p$ ) de mobilité  $\mu_p$  sous le champ électrique  $E$ . Elle est définie par (Sze 1981)

$$j = j_n + j_p = \sigma E, \sigma = ne\mu_n + pe\mu_p \quad \text{Equation 1.13}$$

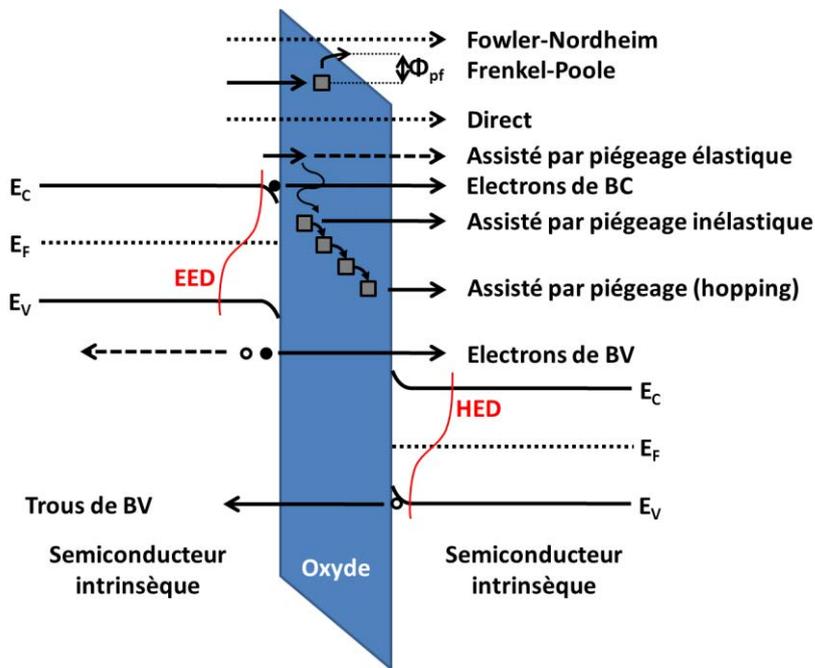


Figure 1.16 Représentation schématique des phénomènes de tunnel dans une structure semiconducteur intrinsèque – diélectrique – semiconducteur intrinsèque sous tension positive appliquée à droite. Les distributions d'énergie des électrons EED et des trous HED sont indiquées.

i. Effet tunnel Fowler-Nordheim

C'est le mécanisme dominant dans les structures Métal-Oxyde-Semiconducteur particulièrement quand l'oxyde est épais. Il implique que les porteurs bougent librement au travers de ce dernier avec l'aide du champ électrique  $E_{ox}$ . Ce mécanisme a été obtenu pour des dispositifs MOS réalisés à partir de nanocristaux et nanopiliers de Si (Lin et al. 2007) et des transistors à grille flottante (Walters et al. 2005).

ii. Poole-Frenkel Emission

Ce mécanisme d'effet tunnel est fréquent dans les isolants déposés qui contiennent une grande densité de défauts structuraux (par exemple dans le  $Si_3N_4$ ). Ils provoquent l'apparition de nouveaux états d'énergie, des pièges, proches du bord des bandes. Ces derniers capturent et émettent des porteurs causant alors des perturbations dans le flux de courant. A partir de ces pièges un processus d'émission thermoionique est possible. Ce mécanisme a aussi été observé pour des NC Si intégrés dans une matrice de  $SiO_2$  (Pi et al. 2006).

iii. Courant limité par charge d'espace (Space Charge Limited Current - SCLC)

Pour les dispositifs où les porteurs peuvent entrer facilement et bouger librement dans l'oxyde, la forte densité de porteurs de charge provoque l'apparition d'un champ électrique qui limite la densité de courant de dérive. Ce type de transport est généralement observé dans l'a-Si, dans les oxydes conducteurs où les couches de NP Si à cause de leur densité continue d'états. La densité de courant peut être exprimée par l'équation suivante (Sze 1981)

$$J_{SCLC} = aV + bV^n \quad \text{Equation 1.14}$$

où  $a$  et  $b$  sont des constantes et  $n$  un paramètre lié à la distribution d'états localisés dans l'oxyde. Le premier terme de l'Equation 1.14 produit donc un comportement ohmique à faible champ alors que le second donne une loi de puissance caractéristique à haut champ. Généralement,  $n=2$  mais peut valoir plus quand une distribution hétérogène de taille de grains est présente dans le matériau. De plus, la chimie de surface des nanoparticules a un impact important sur  $n$ . (Burr et al. 1997; Pereira et al. 2011).

### 1.2.3.2 Transport par saut (Hopping)

Dans les matériaux décrits dans ce travail, la densité d'état des défauts est de l'ordre de  $10^{12}$ - $10^{19} \text{ cm}^{-3}$  (Johnson et al. 1983) ; il est donc probable que la conduction soit en grande partie contrôlée par ces derniers agissant comme des pièges. Cela est connu comme un transport par hopping. Ce mécanisme correspond à des sauts incohérents des porteurs entre des états isolés. Il est facile d'identifier ce phénomène car la conductivité suit une loi en température associé à une énergie d'activation du phénomène de hopping. Une étude sur des

films de NP Si montre un changement de mécanisme de transport de SCLC à du hopping sur les chemins de percolation à basse température. (Rafiq et al. 2005)

### 1.2.3.3 Joints de grains et défauts

La conduction dans les couches minces de Si polycristallin est fortement influencée par les joints de grain (GB). Ils peuvent être composés d'une fine couche d'oxyde (quelques angströms), d'une part de matériau amorphe ou de défauts cristallins (fautes d'empilement) entre deux grains désorientés. A l'interface entre le Si et le SiO<sub>2</sub> une concentration de défauts d'environ 10<sup>12</sup> cm<sup>-2</sup> est typiquement présente après passivation thermique (Johnson et al. 1983). Dans le pc-Si une densité de pièges aux joints de grain de 3,34×10<sup>12</sup> cm<sup>-2</sup> localisée à 0,37 eV au-dessus de la bande de valence a été mesurée (Seto 1975). Elle provoque un transport longitudinal aux joints de grain par émission thermoïonique. Une correction doit être apportée pour des cristallites de taille <10 nm car des effets de charge des électrons commencent à influencer le mécanisme de conduction. (Durrani and Rafiq 2009)

### 1.2.3.4 Applications des propriétés électriques spécifiques des NP Si

#### i. Transistors en couche mince TFT

Un TFT est un transistor à effet de champ (FET) utilisant une couche mince comme matériau actif. Il est composé d'un substrat bas coût (verre, plastique...) servant de support mécanique, d'une couche diélectrique, de trois contacts métalliques (drain, source et grille) et d'une couche active semiconductrice. Cette dernière forme le canal qui transporte les porteurs de charge entre la source et le drain quand la tension appliquée sur la grille est suffisante. On parle de tension de seuil. La représentation schématique de la Figure 1.17 a) est appelée grille basse (« bottom gate »).

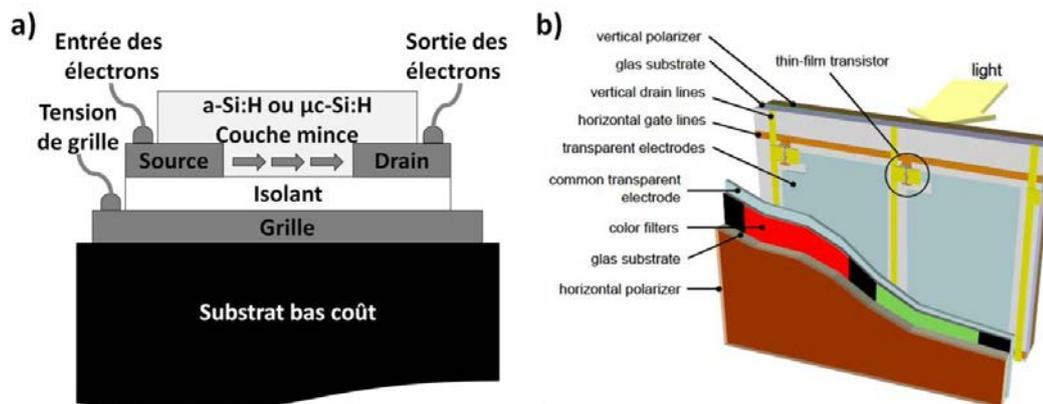


Figure 1.17 Schéma en coupe : a) d'un TFT à grille basse et b) d'un écran plat à base d'un TFT (Dosev 2003).

Ces transistors sont généralement utilisés dans les écrans plats (Figure 1.17 b). Des transistors en couche mince (TFT), généralement fabriqués à partir d'a-Si:H ou  $\mu\text{c-Si:H}$ , sont apparus comme une solution permettant de réduire les coûts de production en utilisant des quantités plus faibles de matériau semiconducteur. De plus, ils sont réalisables avec des procédés de fabrication grande surface (PECVD) et compatibles avec des substrats bas-coûts : plastiques et verres (Le Comber et al. 1979).

Quelques TFT ont été réalisés à partir de procédés utilisant des précurseurs liquides. Des mobilités de  $10^8$  et  $6,5 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  ont été obtenues pour des couches minces de pc-Si déposées par « spin coating » et jet d'encre respectivement (Shimoda et al. 2006). Ces valeurs sont bien supérieures à celles obtenues par procédés en voie liquide pour les TFT en matériaux organiques et même celles pour des couches d'a-Si:H fabriquées par PECVD ( $\leq 1 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ). La société Kovio a pour sa part déposé un brevet pour la fabrication de TFT à partir d'une encre à base de précurseur de silicium imprimée par jet de matière ou sérigraphie et recuite par laser (Cleeves 2010). Des transistors à effet de champ fabriqués par sérigraphie à partir d'une encre de NP Si et avec des performances comparables avec le a-Si:H ont été obtenues sans aucun post-traitement thermique (Härting et al. 2009). D'autres ont été obtenus par « spin coating » de suspensions de nanoparticules de Si dopées au bore ( $10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ) et au phosphore ( $3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ) séchées puis gravées au HF et enfin recuites au laser (Lechner 2009). Enfin des nanostructures comme les nanofils de Si ont aussi été utilisées pour fabriquer le canal des TFT (Chen et al. 2007; Durrani and Rafiq 2009).

Les résultats sont prometteurs et encourageants mais les TFT fabriqués à base de NP de Si ne peuvent pas encore concurrencer les bas coûts des TFT à base de polymères ou les bonnes mobilités obtenues avec un canal en a-Si:H. Les bons résultats du FET fabriqué par Härting et al. sont dus aux fortes épaisseurs de NP Si imprimées par sérigraphie. Pour le moment les faibles mobilités obtenues sont liées aux faibles densités des couches de NP de Si et à la présence de barrières entre les grains cristallins. Cela provoque une mobilité électrique faible ( $< 1 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ). L'utilisation de substrats bas coûts implique des recuits à basse température ( $< 300 \text{ }^\circ\text{C}$  pour les plastiques et  $< 500 \text{ }^\circ\text{C}$  pour le verre) ou des recuits n'impactant pas ces derniers (recuit laser, recuit photonique). Il devient alors compliqué d'améliorer la mobilité des porteurs dans ces couches. Une amélioration des mobilités pour arriver à des valeurs plus proches de  $1 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  validerait définitivement l'intérêt de cette technologie pour des applications industrielles (Holman et al. 2010).

## ii. Diminution de la résistance de contact dans une cellule solaire c-Si

Comme expliqué plus haut, les résistances séries tendent à diminuer le courant collecté réduisant ainsi le rendement des cellules photovoltaïques. Ces résistances sont principalement situées entre les doigts et les couches de contact. Des cellules solaires avec un émetteur sélectif ont été développées afin de les réduire au maximum. Elles diffèrent des

---

cellules classiques par l'introduction d'une couche fortement dopée de type  $n^{++}$  sous les doigts. Cependant, cette région fortement dopée doit être la plus fine possible sous peine de diminuer fortement le photocourant par des recombinaisons en son sein. C'est pourquoi ces dopages sont généralement réalisés par laser (Colville 2009).

Dernièrement, Innovalight a proposé un nouveau type de cellule solaire à émetteur sélectif en utilisant une encre à base de nanoparticules de Si fortement dopées qui peut être déposée soit par impression par jet de matière ou par sérigraphie. Grâce à ce procédé, un gain de 1% de rendement est obtenu (Antoniadis et al. 2010) et de grandes réductions de coût comparées à un procédé laser classique pour une cellule solaire à émetteur sélectif.

## 1.2.4 Propriétés vibratoires

Les propriétés vibratoires des nanomatériaux sont très différentes de celles des matériaux massifs en raison de l'impact des conditions aux limites et du grand nombre d'interfaces limitant la propagation des phonons (quantum d'énergie de vibration dans un matériau cristallin). Une des rares méthodes permettant de caractériser les propriétés vibratoires de manière locale est offerte par l'effet Raman (Raman 1928; Raman and Krishnan 1928).

L'intérêt croissant pour les nouvelles formes de Si a généré des études approfondies afin de comprendre les modifications des propriétés vibratoires avec le changement de taille des cristallites. De premières analyses Raman sur du a-Si et  $\mu$ c-Si ont montré un déplacement du pic du silicium vers les fréquences plus faibles ainsi qu'un élargissement du pic pour ces deux matériaux (Iqbal and Veprek 1982). Cet effet a été attribué au confinement des phonons à cause de la taille finie des cristaux (Richter et al. 1981). Grâce à ces développements, les analyses Raman sont utilisées pour analyser la taille d'une population de nanoparticules et leur changement en cristallinité provoqué par les recuits.

### 1.2.4.1 Spectroscopie Raman

Un matériau soumis à une radiation monochromatique peut réfléchir, absorber, transmettre ou diffuser une onde incidente. Le spectre de la lumière diffusée est composé de différents pics : un pic de diffusion Rayleigh et des pics de diffusion Raman. Alors que le premier correspond aux photons diffusés de même fréquence que l'onde incidente (diffusion élastique), les deuxièmes ont des fréquences différentes (diffusion inélastique) et le déplacement de fréquence est caractéristique du matériau. C'est le déplacement Raman.

La diffusion Raman est composée de deux contributions : les raies Stokes et anti-Stokes. Les premiers correspondent à un déplacement de la fréquence initiale des photons ( $\nu_0$ ) vers de plus faibles valeurs ( $-\nu_v$ ) alors que les deuxièmes correspondent à un déplacement vers de plus hautes valeurs ( $+\nu_v$ ). La lumière diffusée inélastiquement contient une information unique et caractéristique sur les vibrations des liaisons du matériau analysé.

Les transitions Stokes proviennent d'un changement depuis l'état fondamental à l'état excité d'une molécule alors que les transitions anti-Stokes proviennent de la transition de l'état excité à l'état fondamental. De ce fait les pics Stokes sont plus intenses et donc souvent mesurés. Le ratio de leur intensité est donné par la relation (Poilblanc and Crasnier 2006)

$$\frac{I_{anti-Stokes}}{I_{Stokes}} = \left(\frac{\nu_0 + \nu_v}{\nu_0 - \nu_v}\right)^4 \exp\left(-\frac{h\nu_v}{k_B T}\right) \quad \text{Equation 1.15}$$

où  $k_B$  est la constante de Boltzmann,  $h$  la constante de Planck et  $T$  la température absolue.

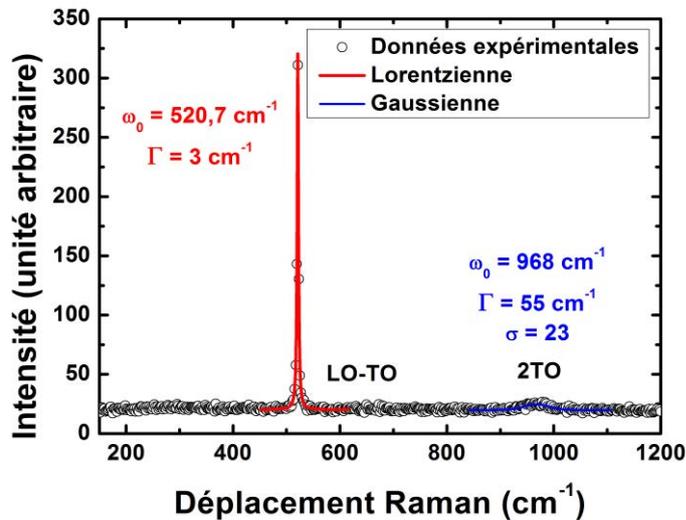


Figure 1.18 Spectre Raman étendu de la référence de c-Si. Le pic des phonons LO-TO est approximé par une loi Lorentzienne et le second ordre du pic transverse optique (2TO) est approximé par une gaussienne.

L'effet Raman peut affecter une molécule ou un cristal. Pour une molécule, le spectre Raman est représentatif de la vibration d'une liaison chimique. Pour un cristal, il est représentatif des phonons du matériau inspecté. Deux types de phonons existent dans les cristaux réels à trois dimensions : les phonons optiques et acoustiques. Les derniers ont des oscillations en phase avec les atomes voisins et correspondent à des ondes sonores dans le réseau. Ils sont séparés en longitudinaux (LA) et transverses (TA) par rapport à la direction de propagation de l'onde dans le réseau. Les phonons optiques ont des oscillations qui ne sont pas en phase avec les atomes voisins. Ils sont eux aussi séparés en longitudinaux (LO) et transverses (TO) en fonction de la direction de leur oscillation par rapport à la direction de propagation de l'onde. Ce sont eux qui participent principalement à l'effet Raman (Figure 1.18). Le pic du premier ordre Raman du c-Si correspond à une loi Lorentzienne centrée à  $520,7 \text{ cm}^{-1}$  avec une largeur à mi-hauteur  $\Gamma \sim 3 \text{ cm}^{-1}$  (De Wolf et al. 1998).

### 1.2.4.2 Modèle de confinement des phonons (Phonon Confinement Model - PCM)

Une conséquence de la réduction en taille est que les phonons se retrouvent confinés et ne peuvent plus se propager infiniment dans toutes les directions. La dispersion et les vitesses de groupe des phonons sont modifiées par les effets de bord. Il en résulte une non-continuité d'état dans l'espace réciproque  $\mathbf{k}$  pour les cristaux de très petite taille (dans au moins une direction) ou des matériaux amorphes. De ce fait, les phonons ne peuvent plus être décrits comme des ondes planes mais doivent être approximés par des paquets d'onde qui sont généralement calculés par la transformée de Fourier de la fonction d'onde des phonons confinés. Une étude appliquant ce modèle aux nanofils et couches minces compare différentes fonctions de pondération (Campbell and Fauchet 1986). En comparant ces calculs aux résultats d'Iqbal, Campbell *et al.* ont montré qu'une fonction de pondération de type gaussien (Richter et al. 1981) est la meilleure pour décrire le confinement spatial des phonons dans des cristaux sphériques ou colonnaires. Cependant, les films minces à cause des conditions aux bords, ne sont pas approximables par cette théorie. Dans la suite, les nanoparticules sont supposées sphériques et la transformée de Fourier peut donc être exprimée par la formule suivante (Campbell and Fauchet 1986)

$$|C(0, q)|^2 \cong \exp\left(-\frac{q^2 L^2}{4a_m^2}\right) \quad \text{Equation 1.16}$$

où  $L$  est le diamètre du cristal,  $a_m$  le paramètre de maille du cristal et  $q$  le vecteur d'onde exprimé dans l'espace réciproque (espace des  $\mathbf{k}$ ) en unité de  $2\pi/a_m$ .

L'intensité du premier ordre du spectre Raman  $I(\omega)$  est donc donné par

$$I(\omega) \cong \int_0^1 \frac{|C(0, q)|^2}{(\omega - \omega(q))^2 + (\Gamma_0/2)^2} d^3q \quad \text{Equation 1.17}$$

où  $\Gamma_0$  est la largeur à mi-hauteur du pic des phonons LO pour un matériau massif cristallin et  $\omega$  l'énergie de vibration exprimée en  $\text{cm}^{-1}$ .

Pour le Si, la dispersion  $\omega(q)$  du phonon LO peut être moyenné selon les directions symétriques  $\Delta$ ,  $\Sigma$  and  $\Lambda$  par la relation suivante de l'espace réciproque (Paillard et al. 1999)

$$\bar{\omega}(q_r) = \sqrt{522^2 - \frac{126100q_r^2}{|q_r| + 0,53}}, |q_r| < 0,5 \quad \text{Equation 1.18}$$

où  $q_r$  est le vecteur d'onde réduit qui doit être très petit ( $|q_r| \ll 1$ ). Paillard *et al.* ont délibérément choisi une limite supérieure  $q_{rMax}=0,5$ . Cependant l'Equation 1.18 semble être

valide pour de plus grandes valeurs de  $q_r$ . Afin de calculer facilement l'intensité Raman, une zone de Brillouin sphérique est choisie et donc  $d^3q_r=4\pi q_r^2 dq_r$  avec  $q_r$  variant de 0 à 1. Cette loi n'est donc valable que pour les cristallites supérieures à 2 nm de diamètre.

En choisissant pour la référence de c-Si :  $a_m=0,543$  nm,  $\omega_0=522$  cm<sup>-1</sup>,  $\Gamma_0=3$  cm<sup>-1</sup> (Paillard et al. 1999) et en normalisant le spectre par son aire, le graphe 3D suivant peut être dessiné (Figure 1.19). **Il montre le déplacement et l'élargissement du pic avec la diminution du diamètre des cristaux. Ce modèle peut ainsi être utilisé pour remonter à la taille de ces derniers à partir des mesures Raman.**

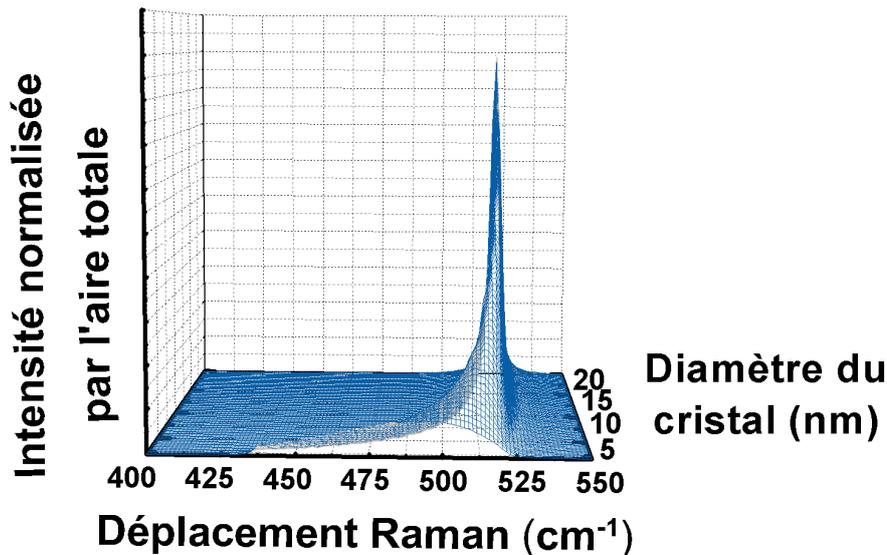


Figure 1.19 Spectres normalisés par l'aire de nanocristaux de Si en fonction de leurs diamètres. Calculés à partir du modèle de confinement des phonons et de la relation de dispersion des phonons de Paillard et al.

Cependant, une certaine déviation a été observée entre les mesures expérimentales et les valeurs théoriques calculées par le PCM. Ce dernier tend à sous-estimer le déplacement vers les plus faibles fréquences (Meier et al. 2006). Dans notre étude, après avoir corrigé les mesures pour aligner notre référence de c-Si avec le PCM (c-Si à 522 cm<sup>-1</sup>), la déviation  $\Delta\omega$  mesurée correspond aux tailles nanométriques mesurées par granulométrie laser.

#### 1.2.4.3 Limitation de la dissipation des phonons par la nanostructuration du silicium

Les modes de dispersion des phonons sont fortement modifiés par le changement d'échelle comme le révèlent les mesures Raman et le PCM. De ce fait, les matériaux nanostructurés ont un potentiel très élevé en thermoélectricité en raison de leur forte réduction de la conductivité thermique des phonons. Cela est réalisé par l'ajout d'un grand nombre de joints de grain empêchant leur mode naturel de dissipation. Avant d'expliquer plus en profondeur ce point, il est nécessaire de donner quelques bases sur l'effet thermoélectrique.

i. Effet Thermoélectrique

En 1821, Seebeck découvrit qu'un potentiel électrique peut être créé à partir d'un gradient de température. Ce phénomène est appelé effet Seebeck et est exprimé par l'équation suivante

$$U = S\Delta T \quad \text{Equation 1.19}$$

où  $U$  est la tension de Seebeck,  $\Delta T$  le gradient de température et  $S$  le coefficient Seebeck donné en  $V.K^{-1}$ . Il détermine la thermopuissance par Kelvin du gradient de température. Il est généralement faible pour les métaux (autour du  $\mu V.K^{-1}$ ) mais est significatif pour les semiconducteurs (autour du  $mV.K^{-1}$ ) pour lesquels la concentration de porteurs libres est fortement dépendante de la température. Le coefficient Seebeck peut être positif (matériau de type p) ou négatif (matériau de type n) dépendamment du type de porteur majoritaire (trous et électrons respectivement). L'opposé de l'effet Seebeck est l'effet Peltier et consiste dans la conversion de l'électricité en chaleur par le mécanisme opposé. Finalement, n'importe quel conducteur absorbe ou émet de la chaleur lorsqu'il conduit un courant avec un gradient de température entre deux points. C'est l'effet Thomson.

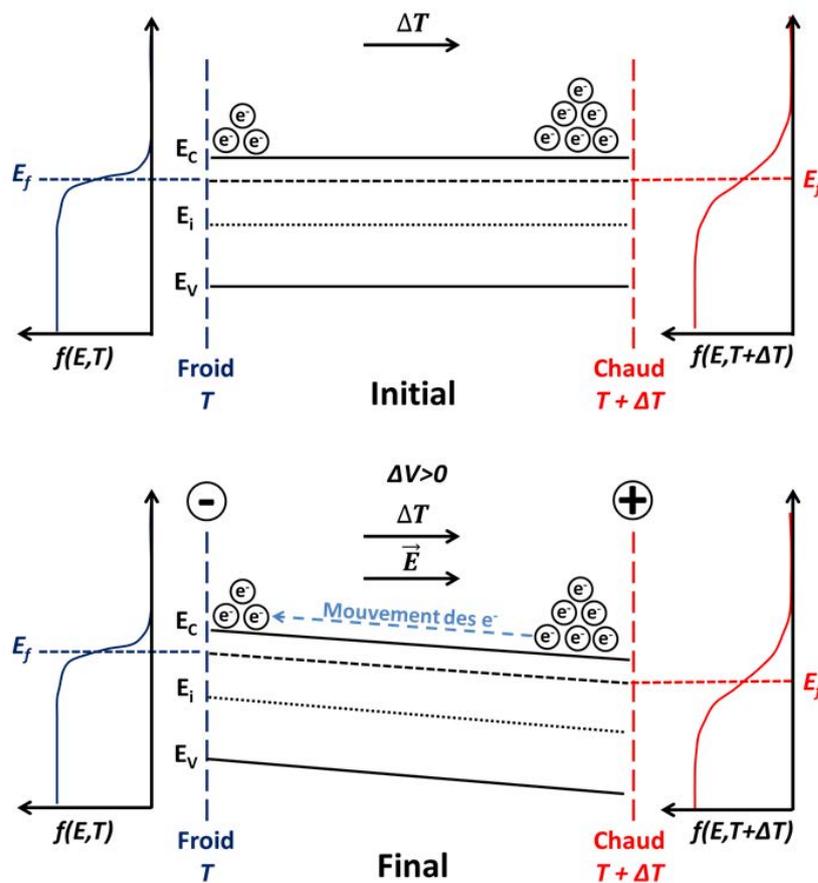


Figure 1.20 Diagramme de bandes et distributions de Fermi d'un semiconducteur de type n soumis à un gradient de température d'une extrémité à l'autre.

L'effet Seebeck est basé sur la modification de la fonction de Fermi d'un matériau semiconducteur soumis à un gradient de température. Prenons le cas d'un barreau de semiconducteur de type n dont les porteurs majoritaires sont les électrons ( $e^-$ ). A basse température  $T$  (froid sur la Figure 1.20) la distribution de Fermi est abrupte et donc il y a peu d'électrons dans la bande de conduction (BC). Si une température  $T+\Delta T$  est appliquée à l'autre bout du barreau de semiconducteur, la distribution de Fermi à cette extrémité s'étale augmentant de ce fait la quantité d'électrons dans la BC. Cette différence de concentration d'électrons crée une diffusion d'électrons « chauds » qui vise à équilibrer les charges, **un courant  $I$** . Par la même occasion un champ électrique  $E$  est créé entre les accepteurs d'électrons produits par la diffusion des électrons et les électrons se groupant au bout « froid » du barreau. Si le gradient thermique est gardé constant et que la dissipation thermique est plus lente que la diffusion des porteurs, l'équilibre thermodynamique n'est jamais atteint. Une différence de potentiel  $\Delta V$  distordant les bandes d'énergie du matériau est donc créée afin de contrebalancer la perte d'électrons « chauds », c'est **la tension de Seebeck**.

Un comportement similaire basé sur les distributions de Fermi des trous est obtenu après application d'un gradient thermique sur un matériau semiconducteur de type p. Des thermogénérateurs et réfrigérateurs thermoélectriques peuvent être conçus en mettant en série des semiconducteurs de type n et p.

## ii. Facteur de mérite

Les définitions même de l'effet Seebeck et de la thermoélectricité montrent que la tension de Seebeck produite dépend des conductivités électrique et thermique du matériau. Afin de produire le maximum d'énergie électrique le matériau doit posséder la plus faible conductivité thermique tout en ayant la conductivité électrique la plus élevée possible. De plus, un équilibre doit être atteint entre ces deux paramètres et le coefficient Seebeck afin de produire la tension de Seebeck la plus importante. Un nouveau paramètre est donc introduit liant ces trois paramètres. C'est le facteur de mérite  $ZT$  défini par la relation suivante

$$ZT = \frac{S^2 \sigma T}{\kappa_{phonon} + \kappa_{electron}} = \frac{S^2 T}{\rho (\kappa_{phonon} + \kappa_{electron})} \quad \text{Equation 1.20}$$

où  $S$  est le coefficient Seebeck,  $\sigma$  la conductivité électrique,  $\rho$  la résistivité électrique,  $T$  la température absolue et  $\kappa$  la conductivité thermique totale ( $\kappa = \kappa_{electron} + \kappa_{phonon}$ , les contributions électronique et du réseau cristallin respectivement). Le facteur de puissance  $S^2 \sigma T = S^2 T / \rho$  est optimisé pour les matériaux semiconducteurs à énergie de bande interdite faible avec des concentrations de porteurs libres autour de  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$  (Figure 1.21).

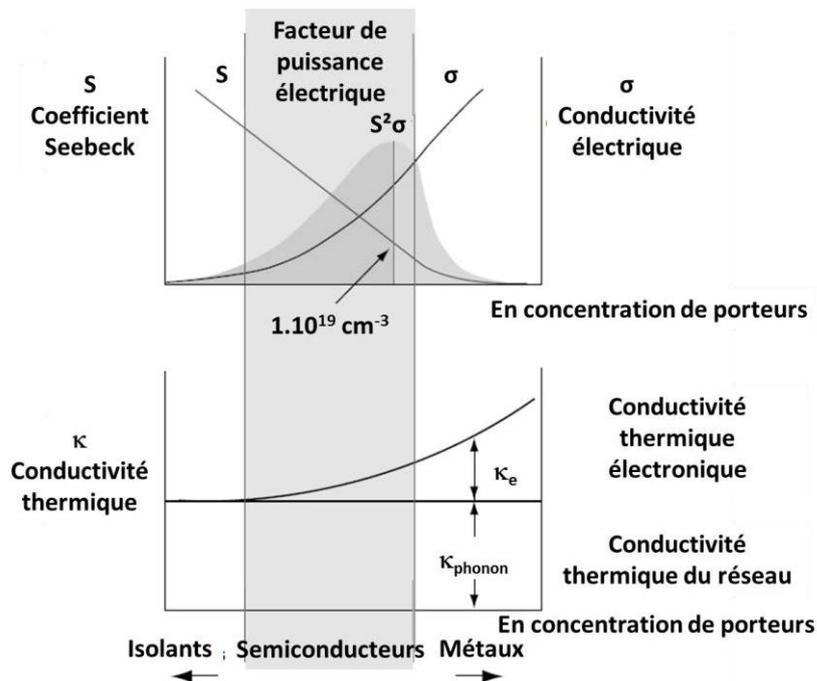


Figure 1.21 Relations entre la conductivité électrique, le coefficient Seebeck, le facteur de puissance et la conductivité par rapport à la concentration de porteurs libres. Modifiée à partir de (Rowe 2006)

L'apport des deux conductivités thermiques est donné sur cette même figure. Alors que celle du réseau est constante pour un matériau, l'électronique varie avec l'augmentation du nombre de porteurs et donc de la conductivité. En diminuant la conductivité thermique des phonons, il est alors possible de réduire fortement la conductivité thermique générale du matériau. Cela est rendu possible par l'augmentation du nombre de discontinuités du réseau, par exemple en utilisant des grains de taille nanométrique. De plus, pour les métaux ou semiconducteurs dégénérés (transition de Mott pour c-Si  $3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ) massifs, la conductivité thermique électronique est liée à la conductivité électrique par la loi de Wiedemann-Franz

$$\kappa_{\text{électron}} = L_{\text{Lorentz}} T \sigma \quad \text{Equation 1.21}$$

où  $L_{\text{Lorentz}}$  est le facteur de Lorentz dépendant du processus de diffusion des porteurs de charge et  $T$  la température absolue. Dans le cas de matériaux nanostructurés, l'introduction d'une grande quantité d'interfaces modifie la relation linéaire (Equation 1.21) entre la conductivité thermique et la conductivité électrique. La conductivité thermique générale est alors modulable sur mesure en jouant sur ces deux paramètres.

Depuis plusieurs années l'approche principale a consisté à chercher, caractériser et optimiser de nouveaux matériaux, généralement des semiconducteurs dégénérés sous forme massive. Selon l'édition spéciale du MRS Bulletin sur la thermoélectricité (Tritt and

Subramanian 2006), le meilleur matériau thermoélectrique aurait les propriétés électriques d'un matériau cristallin avec les propriétés thermiques d'un matériau amorphe ou de type vitreux, en anglais « phonon-glass-electron crystal behavior » (Slack 1995). L'utilisation de matériaux nanostructurés et notamment de nanoparticules de Si se situe dans cette approche.

iii. Dispositifs thermoélectriques à base de nanoparticules de silicium

Il a été calculé théoriquement que l'utilisation de matériaux confinés géométriquement devrait permettre d'obtenir des valeurs de  $ZT > 1$  (Hicks and Dresselhaus 1993). Des valeurs de 2 ou 3 devraient même être atteintes. En effet, les nanomatériaux ont des conductivités thermiques bien plus faibles que les matériaux massifs (Figure 1.22 a).

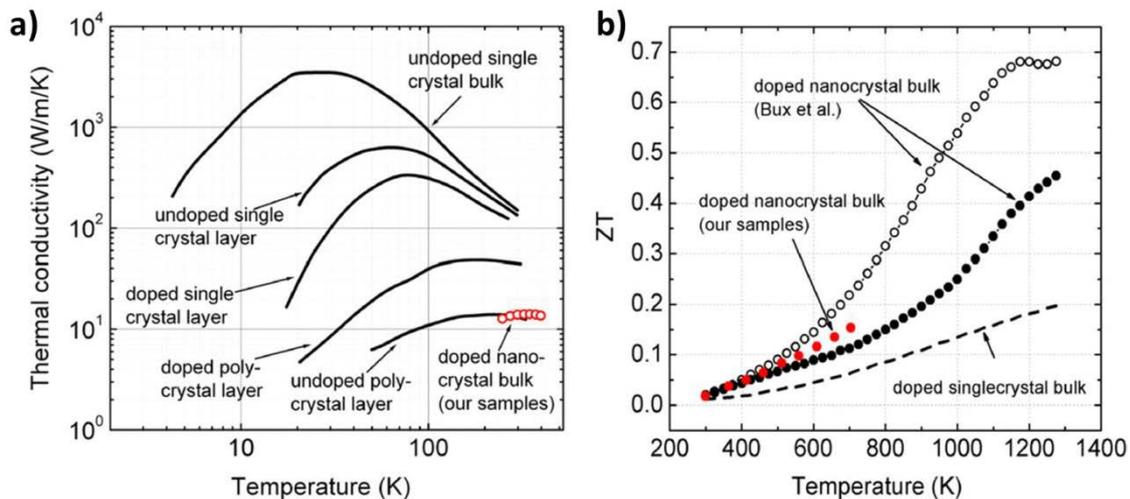


Figure 1.22 Conductivité thermique a) et ZT b) en fonction de la température pour différents types de Si (Petermann et al. 2011)

Cela est attribué à un confinement des phonons et/ou à une réduction de leur dispersion par l'introduction de nombreuses interfaces diminuant fortement la conductivité thermique de ces derniers. De ce fait, la conductivité thermique totale est fortement impactée. L'utilisation de matériaux nanostructurés permet donc une augmentation très forte du ZT si la conductivité électrique peut être conservée (Zlatic and Hewson 2008).

Des études sur la puissance thermoélectrique de dispositifs à base de nanoparticules de Si dopées produites par mécanosynthèse (Bux et al. 2009a; Bux et al. 2009b) et par synthèse plasma (Petermann et al. 2011) ont été menées. Des résultats de  $\kappa$  et de ZT pour différents types de Si sont montrés dans la Figure 1.22 a) et b) respectivement et comparés avec des valeurs de matériaux massifs. Bux *et al.* ont démontré une forte réduction de la conductivité thermique du réseau et une dégradation limitée de la mobilité électronique en utilisant du silicium massif nanostructuré. Une amélioration globale par un facteur 3,5 est obtenue par

---

rapport à un matériau monocristallin. C'est donc un matériau thermoélectrique haute température efficace et peu coûteux qui pourrait remplacer les alliages de SiGe qui sont bien plus chers à cause du prix du Ge.

Une étude présente l'effet thermoélectrique de couches de NP Si déposées par voie liquide (spin coating) et recuites par laser. Le plus grand pouvoir thermoélectrique (95 mV correspondant à  $S=0,3$  mV/K pour un  $\Delta T=320$  K) a été obtenu pour une concentration de dopants de  $10^{19}$  cm<sup>-3</sup>. Une limite supérieure de la conductivité thermique  $\kappa < 1$  WK<sup>-1</sup>m<sup>-1</sup> a été obtenue. Cela représente une réduction par un facteur d'au moins 140 comparé au silicium massif et  $ZT=10^{-3}$ , soit un ordre de grandeur plus petit que le Si massif pour le même niveau de dopage. Cependant, le facteur de mérite est calculé à partir de la limite haute de la conductivité thermique et pourrait donc être bien plus élevé en fonction de de la conductivité thermique réelle. (Lechner 2009; Lechner et al. 2007).

L'utilisation des nanomatériaux a permis une véritable révolution dans la recherche en thermoélectricité en permettant la décorrélation des conductivités thermiques du réseau et électronique. Il devient possible de réduire fortement la dissipation des phonons en dégradant peu la conductivité électrique. Un potentiel énorme s'offre aux chercheurs en ajoutant des méthodes de fabrication par voie liquide et les avantages créés par les propriétés thermodynamiques particulières des nanoparticules.

## 1.2.5 Propriétés thermodynamiques

La réduction en taille des matériaux rend difficile l'application des modèles classiques, des approximations de la théorie thermodynamique classique ont été mises en place afin d'expliquer les phénomènes de dépression des températures de fusion et le frittage des nano-objets.

### 1.2.5.1 Réduction de la température de fusion

En 1976, pour la première fois des expériences sur des nanoparticules d'or ont montré une réduction de la température de fusion  $T_m$  (Buffat and Borel 1976) qui avait été prédite théoriquement (Pawlow 1909). Après un certain nombre d'études sur les nanoparticules métalliques (Arcidiacono et al. 2004; Buffat and Borel 1976; Castro et al. 1990; Greer and Street 2007b), de nombreuses études se sont penchées sur les propriétés thermodynamiques de nanocristaux de matériaux semiconducteurs comme le CdS (Goldstein et al. 1992) et le Si (Goldstein 1996a; Goldstein 1996b; Schierning et al. 2008).

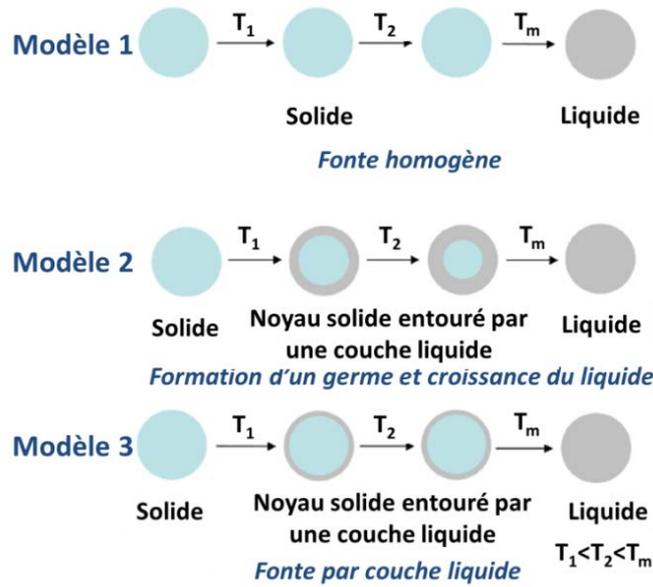


Figure 1.23 Trois différents modèles de fusion pour les nanoparticules. Modifiée depuis (Nanda 2009)

Trois modèles thermodynamiques, basés sur différentes hypothèses, sont couramment utilisés (Figure 1.23). Ils utilisent différents paramètres qui sont détaillés dans la Table 1.1.

Table 1.1 Paramètres utilisés pour le calcul des températures de fusion  $T_m$  du Si (Schierning et al. 2008)

Paramètre	Silicium
Température de fusion du matériau massif (K): $T_o$	1683
Chaleur de fusion (J/g): $L_{fus}$	1105
Densité de la phase liquide (g/cm <sup>3</sup> ): $\rho_l$	2,53
Densité de la phase solide (g/cm <sup>3</sup> ): $\rho_s$	2,33
Tension superficielle liquide-gaz (J/m <sup>2</sup> ): $\gamma_{lv}$	0,735
Tension superficielle solide-gaz (J/m <sup>2</sup> ): $\gamma_{sv}$	1,74
Tension superficielle solide-liquide (J/m <sup>2</sup> ): $\gamma_{sl}$	0,429
Enthalpie de fusion du matériau massif (kJ/mol): $\Delta H_o$	50,2
Paramètre de Wautelet (nm): $\beta$ (Wautelet 1991)	1.88

Le modèle de fonte homogène (modèle 1) suppose qu'il n'y ait pas de fusion de surface et que le volume complet du matériau fonde à la température  $T_m(r)$ . Il est obtenu en considérant que les énergies libres de Gibbs du solide  $G_s$  et du liquide  $G_l$  sont égales à  $T_m(r)$  (Nanda 2009; Pawlow 1909). En adaptant l'équation d'Hanszen (Hanszen 1960), ce modèle a été appliqué à la fusion de nanoparticules d'or par la relation (Buffat and Borel 1976)

$$T_m(r) = T_0 \left\{ 1 - \frac{2}{L_{fus} r \rho_s} \left( \gamma_{sv} - \gamma_{lv} \frac{\rho_s}{\rho_l} \right)^{2/3} \right\} \quad \text{Equation 1.22}$$

Le modèle de formation d'un germe et croissance du liquide (modèle 2) considère que la surface des nanoparticules fond en premier et que cette couche croît en épaisseur avec l'élévation de la température. L'hypothèse menant à l'Equation 1.23 est basée sur l'égalité du potentiel chimique de la couche liquide et du noyau solide (Couchman and Jesser 1977).

$$T_m(r) = T_0 \left\{ 1 - \frac{3}{L_{fus} r \rho_s} \left[ \gamma_{sv} - \gamma_{lv} \left( \frac{\rho_s}{\rho_l} \right)^{1/2} \right] \right\} \quad \text{Equation 1.23}$$

Le modèle de fusion par couche liquide (modèle 3) considère qu'une fine couche liquide d'épaisseur  $\delta$  se forme à la surface de la nanoparticule. Cette couche apparaît à basse température et reste inchangée jusqu'à la fusion totale de la NP. Cette hypothèse est basée sur l'équilibre entre les phases liquide et solide de la particule et est appelée équation de Hanszen-Wronski (Hanszen 1960; Wronski 1967)

$$T_m(r) = T_0 \left\{ 1 - \frac{2}{L_{fus} r \rho_s} \left[ \frac{\gamma_{sl}}{1 - \delta/r_s} - \gamma_{lv} \left( 1 - \frac{\rho_s}{\rho_l} \right) \right] \right\} \quad \text{Equation 1.24}$$

En utilisant le modèle 2, des limites hautes et basses de la température de fusion ont été définies (Couchman and Jesser 1977). Les limites basse et haute sont données respectivement par

$$T_m(r) = T_0 \left\{ 1 - \frac{2\gamma_{sl}}{L_{fus} r \rho_s} \right\} \quad \text{Equation 1.25}$$

$$T_m(r) = T_0 \left\{ 1 - \frac{3}{L_{fus} r} \left[ \frac{\gamma_s}{\rho_s} - \frac{\gamma_l}{\rho_l} \right] \right\} \quad \text{Equation 1.26}$$

Les modèles 1, 2 et 3 et leurs adaptations par Couchman et Jesser sont basés sur des lois thermodynamiques à la température de fusion. Comme il a été défini plus tôt, cette théorie ne peut s'appliquer pour des cristaux de très petite taille. De ce fait, d'autres approches ont été développées afin de remédier ce problème. Un autre modèle supposant que la fréquence moyenne de vibration des phonons varie linéairement avec le nombre de défauts et de sites de surface a été utilisé (Wautelet 1990). Elle permet d'estimer la dépression du point de fusion d'un nanocristal à partir de seulement deux paramètres : la température de fusion du matériau massif  $T_0$  et l'énergie de formation de défauts intrinsèques. Cette équation a été dérivée pour une large gamme de matériaux (Wautelet 1991).

$$T_m(r) \cong T_0 \left\{ 1 - \frac{\beta}{2r} \right\} \quad \text{Equation 1.27}$$

où  $\beta$  exprimé en nm est un paramètre dépendant des trois ratios suivant : du nombre d'atomes à la surface et dans la nanoparticule, du nombre de liaisons cassées par atome de surface et de la quantité de liaisons par défaut intrinsèque.

Finalement une approche top-down a été développée pour décrire différentes températures caractéristiques : températures de fusion, Debye, Curie et supraconductivité (Guisbiers and Buchailot 2009). L'Equation 1.28 est basée sur le ratio surface/volume des nanostructures et la statistique (Fermi-Dirac et Bose-Einstein) que suivent les particules impliquées (électrons dont les liaisons atomiques sont brisées, phonons, spins non couplés de la bande de valence et paires d'électrons de Cooper) dans le phénomène concerné (fusion, vibration, ferromagnétisme et supraconduction respectivement). Pour la température de fusion la relation est donnée par (Guisbiers and Buchailot 2009)

$$T_m(r) = T_0 \left\{ 1 - \frac{\alpha_{shape}}{2r} \right\} \text{ avec } \alpha_{shape} = \left[ \frac{2r(\gamma_{sv} - \gamma_{lv})}{\Delta H_0} \right] (A/V) \quad \text{Equation 1.28}$$

où  $A$  est la surface et  $V$  le volume de la particule. Pour une particule sphérique  $A/V=3/r$ .  $\Delta H_0$  est l'enthalpie de fusion du matériau massif.

Aucun de ces modèles ne permet d'expliquer d'une manière prédictive le comportement en température des NP. Cependant, en utilisant les équations ci-dessus et les paramètres définis dans la Table 1.1, une estimation de la température de fusion de NC Si peut être obtenue pour ces différents modèles et comparée à des valeurs expérimentales (Bet and Kar 2006; Goldstein 1996a; Schierning et al. 2008) (Figure 1.24).

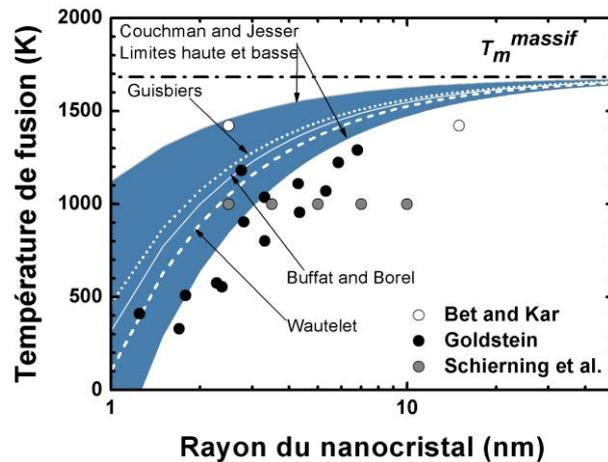


Figure 1.24 Température de fusion de nanocristaux de Si en fonction de leur rayon.

La comparaison des données expérimentales et des modèles théoriques et/ou semi-empiriques montre la limitation de ces derniers. En effet, bien que la tendance générale soit respectée, les modèles semblent sous-estimer la dépression du point de fusion des NC Si (Figure 1.24). Ces modèles fonctionnent seulement partiellement dû au fait que la physico-chimie de surface des nanoparticules n'est pas prise en compte.

Cet effet a un impact direct sur le frittage des nanoparticules qui est souvent défini comme le passage d'un matériau pulvérulent à un matériau cohérent sous l'action de la chaleur et de la pression. Ce changement morphologique est décrit par plusieurs étapes.

### 1.2.5.2 Etapes de frittage

Le frittage est un mécanisme physique complexe qui consiste en la création de liaisons entre une ou plusieurs particules quand elles sont soumises à une énergie extérieure (souvent thermique). La force motrice thermodynamique du frittage est la réduction de l'énergie de surface. A l'interface entre les deux particules une liaison physique se forme, le cou. L'équation de Laplace donne la contrainte mécanique associée à la courbure de la surface (German 1996)

$$\sigma = \gamma\zeta = \gamma \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad \text{Equation 1.29}$$

où  $\gamma$  est l'énergie de surface du matériau et  $\zeta$  sa courbure données par les rayons de courbure des surfaces  $r_1$  et  $r_2$ .

L'intérêt de l'usage de particules de taille nanométrique apparaît donc évident, la force motrice augmentant en  $1/r$ . Une loi de changement d'échelle donne le temps nécessaire pour produire, par frittage à une température donnée, des changements géométriques similaires de systèmes de particules différant seulement par leur taille (Herring 1950). L'expression générale est la suivante

$$\frac{\Delta t_2}{\Delta t_1} = \left( \frac{r_2}{r_1} \right)^n \quad \text{Equation 1.30}$$

où  $r$  est le rayon de la particule,  $\Delta t$  le temps nécessaire pour produire un changement de forme donné et  $n$  est un paramètre dépendant du mécanisme de frittage variant de 1 à 4 ; sa valeur peut être trouvée dans la table de l'annexe B.

Il n'y a pas de valeur fixe de début de frittage. Cependant certaines études considèrent qu'il débute à partir de  $T > 0,25T_m$  (Ashby 1974) alors que d'autres considèrent des valeurs un peu plus élevées  $T > 0,3T_m$  (Alymov et al. 1994). Il apparaît alors clairement que les particules

de taille nanométrique ont des températures de début de frittage plus faibles que les particules micro et macrométriques.

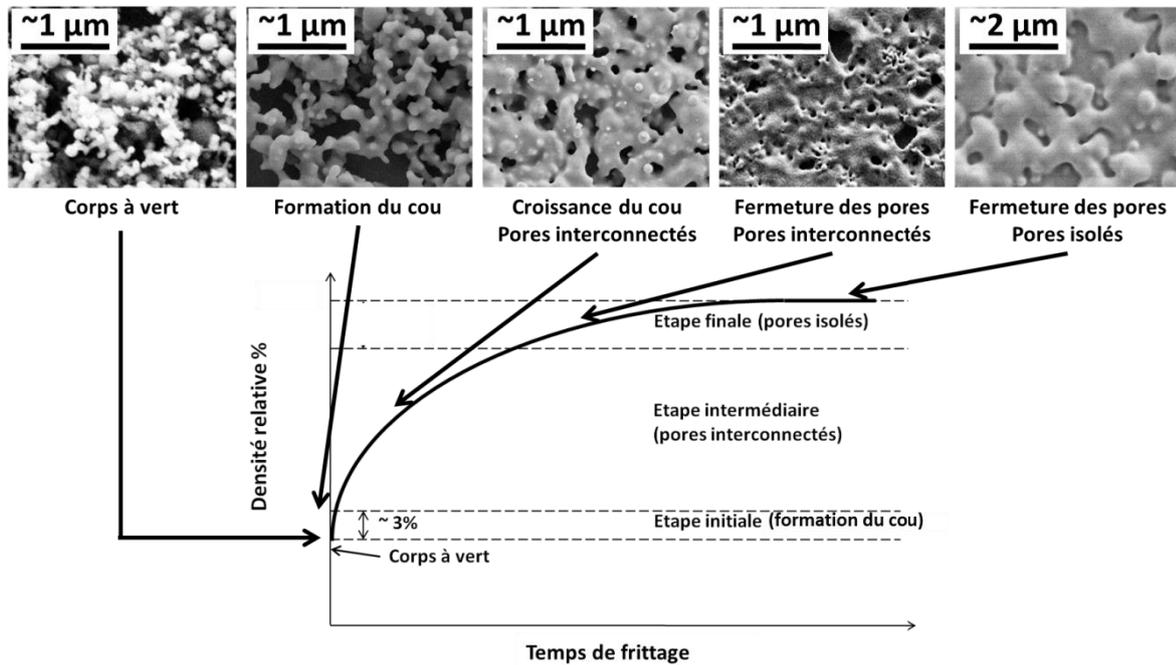


Figure 1.25 Schéma de l'évolution de la densité relative en fonction du temps de frittage.

Conventionnellement, le frittage est décrit comme un procédé en trois étapes séquentielles. Une étude de référence dans le domaine (Ashby 1974) a inclus une étape décrivant la formation instantanée du cou par des forces atomiques (Easterling and Tholen 1972) quand deux particules sont mises en contact. Il est évident que la chimie de surface des particules est de première importance dans ce procédé (Hawa and Zachariah 2005). Le matériau est dans un état qui est appelé corps à vert. La Figure 1.25 représente l'évolution de la densité relative (densité au temps  $t$ /densité du matériau massif) en fonction du temps de frittage. Les étapes sont indiquées sur le graphe de densité relative et illustrées à l'aide d'images MEB.

L'étape 1, étape initiale, est celle de la formation du cou entre deux particules. C'est la coalescence. Elle est caractérisée par de forts gradients de rayon de courbure que le système cherche à réduire afin de diminuer l'énergie de surface. La matière se déplace depuis les régions à haut potentiel chimique (surfaces convexes) vers celles à bas potentiel chimique (surfaces concaves), ici les cous. Durant cette étape, une certaine réorganisation des particules peut se produire par rotation de ces dernières afin de minimiser l'énergie au joint de grain. Une très faible densification a aussi lieu. (Ashby 1974)

L'étape 2 est nommée étape intermédiaire. Durant cette étape, la porosité ouverte est éliminée. (Ashby 1974)

Enfin dans l'étape 3, l'étape finale, la densification atteint son maximum avec la création de pores isolés et de différentes formes en fonction d'où ils sont situés. Ils sont sphériques quand ils sont piégés dans le volume, lenticulaires lorsqu'ils sont immobilisés le long d'un joint de grain ou de forme tétraédrique arrondie s'ils se trouvent au coin d'une particule. (Ashby 1974)

### 1.2.5.3 Mécanismes de transport de masse durant le frittage

Les mécanismes de frittage sont couramment divisés en deux catégories : densifiants ou non-densifiants.

- Les mécanismes non-densifiants : le transport en phase vapeur ( $D_G$  ou  $\Delta p$ ), la diffusion de surface ( $D_s$ ) et la diffusion en volume depuis la surface ( $D_{ls}$ ), mènent à la croissance du cou et au grossissement des grains sans densification.

- Les mécanismes densifiants : la diffusion aux joints de grain ( $D_{Gb}$ ), la diffusion en volume proche des joints de grain ( $D_{IGb}$ ) et le flux plastique ( $\eta$ ), provoquent la croissance du cou ainsi que la densification du matériau (Figure 1.26).

Lorsque les mécanismes non-densifiant dominant, le grossissement des grains mène à la fabrication d'un matériau poreux alors qu'il est dense lorsque ce sont les mécanismes densifiants.

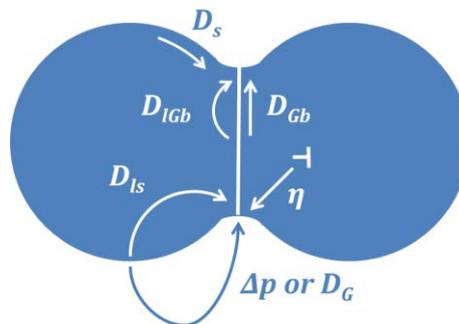


Figure 1.26 Mécanismes de frittage pour un système de deux particules

En utilisant une géométrie simple et idéalisée, le modèle des deux sphères (Figure 1.26), pour chaque mécanisme les équations de transport de masse sont résolues analytiquement, fournissant donc des équations de cinétiques de frittage pour l'étape initiale.

Concernant les étapes intermédiaire et finale, la différence de courbure diminue fortement avec la croissance du cou. La force motrice disparaît donc largement et seuls les mécanismes de diffusion en volume et aux joints de grains sont importants. Des équations pour ces étapes existent aussi (Coble 1961) mais ne sont pas présentées ici.

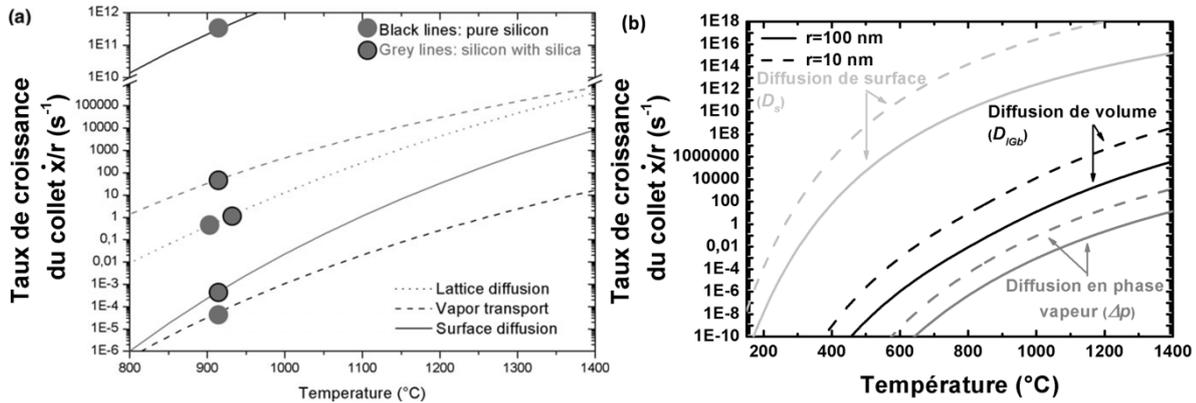


Figure 1.27 Diagrammes de frittage pour des nanoparticules : a) de 200 nm de diamètre pures et enrobées d'un oxyde (Lebrun et al. 2012) et b) pures de 20 et 200 nm de diamètre. Un ratio  $x/r=1\%$  est considéré.

Les équations de la Table 2 de l'annexe B sont utilisées pour construire des diagrammes qui permettent de représenter le mécanisme qui domine le frittage à une température donnée. Concernant le Si plusieurs études ont contribué à la formation de tels diagrammes (Coblentz 1990; Greskovich 1981; Greskovich and Rosolowski 1976; Möller and Welsch 1985; Shaw and Heuer 1983). Elles ont notamment permis de mettre en évidence l'impact de la présence d'une couche d'oxyde enrobant les nanoparticules. Cette dernière permet de diminuer la diffusion de surface (procédé non densifiant) pour favoriser les mécanismes de transport en phase vapeur et de diffusion en volume. Une étude récente présente un modèle permettant de déterminer les taux de croissance du cou ( $\dot{x}/r$  exprimé en s<sup>-1</sup>) pour les trois mécanismes exposés ci-dessus (Lebrun et al. 2012).

La Figure 1.27 a) représente ces taux pour des nanoparticules de Si de 200 nm de diamètre pures et enrobées d'une couche d'oxyde. Pour les NP de Si pures (sans couche d'oxyde), la diffusion de surface domine la croissance du cou à toutes les températures ne permettant pas une densification du matériau. Elle rend cependant possible une croissance des grains à de basses températures.

Concernant les particules oxydées, la présence d'un oxyde diminue très fortement la cinétique des mécanismes de diffusion de surface. De ce fait, les mécanismes de transport en phase gazeuse et la diffusion de volume deviennent compétitifs et permettent donc une densification du matériau. Les données expérimentales manquent afin de déterminer l'impact de la diffusion aux joints de grain. Ce mécanisme ne peut probablement jamais dominer la diffusion de surface mais il pourrait cependant avoir un impact, notamment dans le cas où des espèces sont ajoutées, grâce à leur capacité à réduire l'énergie d'activation des mécanismes de diffusion par exemple. La cinétique de ces derniers s'en trouve donc fortement accélérée.

La Figure 1.27 b) montre l'impact de la diminution en taille des NP sur le taux de croissance du cou pour des nanoparticules de Si pures (ratio  $x/r=1\%$ ). Ce dernier augmente fortement pour des NP plus petites. En diminuant la taille des particules, un frittage plus

---

rapide est alors rendu possible. Cet aspect est particulièrement intéressant dans une approche visant à diminuer le budget thermique d'un procédé de fabrication comme dans cette étude.

Cette approche est fondamentale afin d'étudier le frittage des matériaux. Elle permet, en théorie, d'avoir un contrôle sur les propriétés du matériau en fonction des procédés utilisés. Par exemple pour obtenir une coalescence à faible température et avec des grains de grande taille, l'utilisation de nanoparticules nues sera privilégiée. Si, au contraire, un matériau dense avec des grains de faible taille est souhaité il faudra privilégier la présence d'une couche d'oxyde en surface permettant la densification du matériau (Lebrun et al. 2012). Cependant ces modèles ne prennent ni en compte la dépression du point de fusion des NP ni les réductions d'énergie d'activation des mécanismes de diffusion avec les tailles nanométriques (Möller and Welsch 1985) et par l'introduction de dopants, au sens frittage du terme, (Greskovich 1981). En caractérisant les propriétés vibratoires des nanoparticules en fonction du procédé de recuit, le degré de frittage peut être contrôlé de manière fine.

Dernièrement, des nanoparticules de Si ont été utilisées pour fabrication de matériaux photovoltaïques en utilisant leurs propriétés thermodynamiques spécifiques. Des dispositifs PV incluant une homojonction PN à base de NP Si sur une plaquette de c-Si ont été réalisés par recuit assisté par le champ électrique (FAST/SPS) (Rier et al. 2010). La société S'tile (S'Tile 2012) et le Commissariat de l'Energie Atomique (CEA) utilisent deux brevets pour la fabrication de substrats en silicium (Straboni 2004) et de films autoportés de silicium (Garandet et al. 2009) fabriqués à partir de NP Si.

### 1.3 Objectifs et problématiques

Dans ce travail de thèse plusieurs objectifs doivent être définis. Chacun représente un nœud technologique ou scientifique permettant de passer une étape vers la fabrication de dispositifs micro et macroélectroniques, notamment des cellules solaires, par impression de nanoparticules de silicium. D'un autre côté, les problématiques sont les questions auxquelles il faudra répondre afin de remplir ces objectifs.

#### 1.3.1 Objectifs

- La première étape consiste au **contrôle de l'impression de diverses encres de NP Si sur une variété de substrats**,
- Après l'impression il est nécessaire de restaurer les propriétés électriques des couches afin de permettre la conduction des électrons. Cette étape, réalisée par recuit, permet une modification de la microstructure en fonction du procédé appliqué et implique un

changement des propriétés optiques. Il est nécessaire de **maîtriser la restauration des propriétés électriques et optiques en fonction du procédé de recuit appliqué**,

- Dans une cellule solaire (ou tout dispositif microélectronique) les **interfaces** entre les couches actives et les électrodes, injectant ou extrayant les charges, **doivent être optimisées afin de réduire les pertes potentielles de rendement**,

- Une fois la fabrication de couches minces maîtrisées, l'objectif est de **réaliser une cellule solaire avec une couche active imprimée** par jet d'encre en évitant l'usage de **recuit sous vide poussé** (vide secondaire) tout en veillant à **réduire les températures de recuit**,

- Par la suite, il faut veiller à **optimiser la structure de la cellule en prenant en compte les limitations imposées par le procédé jet d'encre**,

- Enfin, une prise de distance est nécessaire afin d'évaluer ces matériaux pour **d'autres applications microélectronique**.

### 1.3.2 Problématiques

Les problématiques suivantes peuvent être définies :

- Comment choisir les encres à imprimer ? En fonction de quels paramètres ?
- Quels sont les paramètres d'impression, de prétraitement des substrats et de séchage des couches nécessaires pour la réalisation de couches continues et homogènes ?
- Quel est l'impact de la physico-chimie de surface des NP Si sur le frittage ?
- Comment l'oxygène interagit avec ces matériaux à forte surface d'échange et qui sont très réactifs avec cette espèce ?
- L'application de recuits sélectifs et innovants (microondes, photonique) utilisant les propriétés spécifiques des NP Si peut-elle permettre de réduire les températures et temps de recuit ou plus généralement du bilan thermique ?
- Comment caractériser qualitativement et quantitativement le frittage de NP Si en couche mince ?

## Conclusion du chapitre I

Dans ce premier chapitre, le contexte général du photovoltaïque à base de silicium a été présenté et les limitations des cellules solaires c-Si, a-Si:H et  $\mu\text{c-Si:H}$  ont été détaillées. Les cellules solaires en couches minces permettent une forte réduction des coûts liés au matériau. Cependant, les procédés de dépôt sous vide ont des coûts élevés quand la surface de dépôt est augmentée. Ils demandent aussi de longues et coûteuses étapes de photolithographie et gravure pour réaliser des dispositifs intégrables sur des « System-in-Package » flexibles. Le jet de matière est une technologie qui a le potentiel de diminuer fortement ce coût et possède une grande versatilité. Grâce à l'utilisation de nanoparticules de silicium, cette méthode de dépôt devient applicable pour la fabrication de couches minces de

---

silicium. Fortes de leur important ratio surface/volume, les propriétés des nanoparticules de silicium sont largement modifiées par rapport au matériau massif. Pour cette raison, elles ont déjà été largement utilisées dans le monde de la microélectronique afin d'augmenter le rendement de dispositifs existant et/ou bien de diminuer les coûts de fabrication.

L'objectif de ce travail consiste en la réalisation et l'étude des propriétés de couches imprimées par jet de matière de nanoparticules de Si pour des applications photovoltaïques. Dans le second chapitre, nous présenterons une évaluation d'encre de nanoparticules de silicium issues de diverses méthodes de synthèse et discuterons leurs propriétés. Ensuite, l'optimisation du procédé de jet d'encre et l'interaction des encres avec différents substrats seront étudiées. Des couches minces de nanoparticules seront ainsi disponibles avec des épaisseurs maîtrisées. Le troisième chapitre présentera l'évaluation de méthodes de recuit innovantes et sélectives pour la diminution du bilan thermique et visant l'intégration de dispositifs sur des substrats à faible tenue thermique. Nous y détaillerons une méthode de caractérisation spécialement développée pour l'étude du frittage de nanoparticules de silicium. Elle sera utilisée pour la compréhension des mécanismes de frittage et la comparaison des différentes méthodes de recuit. L'influence de la physico-chimie de surface et d'impuretés potentielles sur le frittage sera également mise en avant. Enfin, dans un dernier chapitre une étude rapide par simulation par éléments finis de l'influence de l'architecture sur les rendements des cellules fabriquées par jet de matière sera détaillée, suivie de l'étude de la formation de deux interfaces entre l'électrode métallique face arrière et la couche de silicium imprimé. Finalement, nous présenterons une méthode de fabrication originale d'une jonction PN par collage de deux couches imprimées.

**Points clefs :**

- *Réduction en taille permet une réduction des températures et des temps de frittage,*
- *Des propriétés particulières ( $PL$ ,  $\alpha$ ,  $\rho$ ,  $\kappa$ ,  $S$ ,...) peuvent être obtenues en faisant varier la taille et la physico-chimie de surface des nanoparticules de silicium,*
- *L'utilisation de ces dernières dans des dispositifs microélectroniques (cellule solaire PV, TFT, dispositif thermoélectrique,...) permet une amélioration du rendement de ces derniers,*
- *Une réduction des coûts de fabrication peut être atteinte en utilisant des méthodes de dépôt en voie liquide bas coût.*